

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 6月28日

出願番号

Application Number:

特願2002-191290

[ST.10/C]:

[JP2002-191290]

出願人

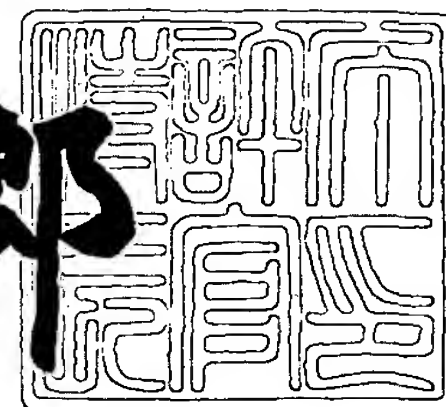
Applicant(s):

株式会社リコー

2003年 3月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3018294

【書類名】 特許願

【整理番号】 0200619

【提出日】 平成14年 6月28日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 5/00

【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、及び電子写真装置

【請求項の数】 16

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 戸田 直博

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 新美 達也

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】

 【識別番号】 100105681

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 武井 秀彦

【手数料の表示】

 【納付方法】 予納

 【予納台帳番号】 039653

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808993

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真感光体、電子写真感光体の製造方法、及び電子写真装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層と非ハロゲン系溶媒を用いて形成される電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であって、該電荷発生層中に導電性支持体の表面粗さより小さい平均粒径を有する電荷発生材料を含むことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 2】 導電性支持体上に、少なくとも中間層、電荷発生層、非ハロゲン系溶媒を用いて形成される電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であって、該電荷発生層中に中間層の表面粗さより小さい平均粒径を有する電荷発生材料を含むことを特徴とする電子写真感光体。

【請求項 3】 前記電荷発生材料の平均粒径は $0.3 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ電荷発生層を積層する面の表面粗さの $2/3$ 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電子写真感光体。

【請求項 4】 前記電荷発生材料がチタニルフタロシアニンであることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の電子写真感光体。

【請求項 5】 前記チタニルフタロシアニンが $\text{Cu-K}\alpha$ 線（波長 1.542 \AA ）に対するブラッグ角 2θ の $27.2 \pm 0.2^\circ$ に最大ピークを有することを特徴とする請求項 4 に記載の電子写真感光体。

【請求項 6】 前記チタニルフタロシアニンが $\text{Cu-K}\alpha$ 線（波長 1.542 \AA ）に対するブラッグ角 2θ の $27.2 \pm 0.2^\circ$ に最大ピークと最低角 $7.3 \pm 0.2^\circ$ にピークを有することを特徴とする請求項 5 に記載の電子写真感光体。

【請求項 7】 前記電荷輸送層に少なくともトリアリアルアミン構造を主鎖および／または側鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の電子写真感光体。

【請求項 8】 前記電荷輸送層上に表面保護層を設けることを特徴とする請求項 1 乃至 7 の何れかに記載の電子写真感光体。

【請求項 9】 電荷輸送層の塗工溶媒として、少なくとも環状エーテル、あるいは芳香族系炭化水素より選ばれる 1 種の非塩素系溶媒を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 8 の何れかに記載の電子写真感光体の製造方法。

【請求項 10】 少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、該電子写真感光体が請求項 1 乃至 8 の何れかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置。

【請求項 11】 前記電子写真装置の露光手段に発光ダイオード、あるいは半導体レーザーを用いることを特徴とする請求項 10 に記載の電子写真装置。

【請求項 12】 前記電子写真装置の帯電手段に、接触帯電方式を用いることを特徴とする請求項 10 に記載の電子写真装置。

【請求項 13】 前記電子写真装置の帯電手段に、非接触の近接配置方式を用いることを特徴とする請求項 10 に記載の電子写真装置。

【請求項 14】 前記帯電手段に用いられる帯電部材と感光体間の空隙が $200\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 13 に記載の電子写真装置。

【請求項 15】 前記電子写真装置の帯電手段に、交流重畳電圧印加を行なうことを特徴とする請求項 12 乃至 14 の何れかに記載の電子写真装置。

【請求項 16】 少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、該電子写真感光体が請求項 1 乃至 8 の何れかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置用プロセスカートリッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも電荷発生層と電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体ならびにそれを用いた電子写真装置、および電子写真装置用プロセスカートリッジに関し、詳しくは、ハロゲンを含まない塗布溶媒を用いた際にも、感度変動の小さい電子写真感光体ならびにそれを用いた電子写真装置、および電子写真装置用プロセスカートリッジに関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、電子写真方式を用いた情報処理システム機の発展は目覚ましいものがある。特に情報をデジタル信号に変換して、光によって情報記録を行なう光プリンターは、そのプリント品質、信頼性において向上が著しい。このデジタル記録技術は、プリンターのみならず通常の複写機にも応用され、いわゆるデジタル複写機が開発されている。また、従来からあるアナログ複写にこのデジタル記録技術を搭載した複写機は、種々様々な情報処理機能が付加されるため、今後その需要性が益々高まっていくと予想される。さらに、パーソナルコンピュータの普及、及び性能の向上にともない、画像及びドキュメントのカラー出力を行なうためのデジタルカラープリンターの進歩も急激に進んでいる。

【 0 0 0 3 】

これらの電子写真装置に用いる電子写真感光体は光導電性素材として、従来用いられた Se 、 CdS 、 ZnO 等の無機材料に対し、感度、熱安定性、毒性等に優位性を有する有機光導電性材料を用いた電子写真感光体が主流になっている。この有機光導電性材料を用いた電子写真感光体の感光層を形成する場合、電荷発生層上に電荷輸送層を積層した機能分離型のものが感度、耐久性に優れるため一般に用いられている。

【 0 0 0 4 】

電荷発生層に含まれる電荷発生物質としては、各種アゾ顔料、多環キノン系顔料、三方晶形セレン、各種フタロシアニン顔料等多くの電荷発生物質が開発されている。それらの内、フタロシアニン顔料は $600 \sim 800 \text{ nm}$ の長波長光に対して高感度を示すため、光源が LED や LD である電子写真プリンターやデジタル複写機用の感光体用材料として極めて重要かつ有用である。

一方、電荷輸送層は電荷輸送材料と結着樹脂を主体としており、これらの材料を溶媒に溶解または分散した塗工液を塗布することで形成するのが一般的であるが、この溶媒としては溶解性や塗工性に優れた特性を示すことから、ジクロロメタン、クロロホルム等のハロゲン系溶媒が主に利用されている。

【 0 0 0 5 】

近年、環境問題への意識が高まり、人体や環境への負荷が小さい非ハロゲン系溶媒を用いた感光体の開発が望まれている。しかしながら、この非ハロゲン系溶媒を用いた電荷輸送層用塗工液を使用して感光体を作製した場合、初期又は繰り返し使用の際に感光体の光感度低下が発生するという問題がある。

【 0 0 0 6 】

感度の低下を防ぐ方法としては、特開平4-318557号公報や、ジャーナル オブ イメージング サイエンス (Journal of Imaging Science) 35巻第4号235頁(1991年)には、ミリング処理によってフタロシアニンの粒径を小さくすることによって、光感度を高くする方法が記載されている。

また、特開2001-115054号公報においては、塩素化チタニルフタロシアニンが無置換チタニルフタロシアニンに対し特定の割合で存在するチタニルフタロシアニンやさらに粒径が1 μ m以下であるチタニルフタロシアニンが記載されている。

しかしながら、これらの方法を用いることにより、光感度の向上が見られるものの、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合、光感度の低下が顕著に起こる、又は初期特性としては優れた感度を示すものの、繰り返し使用にともない感度の悪化が顕著になる等の問題が発生してしまっていた。

【 0 0 0 7 】

また、非ハロゲン系溶媒を用いる方法としても、種々の検討がなされており、例えば特開平10-326023号公報においては、ハロゲンを含まない有機溶媒としてジオキソラン化合物を溶媒として用いる方法が記載されている。さらに、特開2001-356506号公報や特開平4-191745号公報においては、テトラヒドロフラン等の環状エーテル溶媒に特定の酸化防止剤や紫外線吸収剤を添加する方法が記載されている。

しかしながら、これらの方法を用いても、上記欠点に対する効果が充分でなかったり、あるいは添加剤の影響により感度特性が逆に悪化してしまう等の問題があった。

従って、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、初

期の光感度、及び繰り返し使用の際に光感度低下のない電子写真感光体、及びそれを用いた電子写真装置及び電子写真用プロセスカートリッジの完成が望まれていた。

【 0 0 0 8 】

【本発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、初期、及び繰り返し使用の際に感度低下のない電子写真感光体とその製造方法、前記電子写真感光体を用いた電子写真装置及び電子写真用プロセスカートリッジを提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決しようとする手段】

本発明者等は、上記非ハロゲン系溶媒を用いた場合に感度低下が発生する問題に関して鋭意検討を行ない、本発明を完成するに至った。

すなわち、上記課題は本発明の（１）「導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層と非ハロゲン系溶媒を用いて形成される電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であって、該電荷発生層中に導電性支持体の表面粗さより小さい平均粒径を有する電荷発生材料を含むことを特徴とする電子写真感光体」、（２）「導電性支持体上に、少なくとも中間層、電荷発生層、非ハロゲン系溶媒を用いて形成される電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であって、該電荷発生層中に中間層の表面粗さより小さい平均粒径を有する電荷発生材料を含むことを特徴とする電子写真感光体」、（３）「前記電荷発生材料の平均粒径は $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、かつ電荷発生層を積層する面の表面粗さの $2/3$ 以下であることを特徴とする前記第（１）項又は第（２）項に記載の電子写真感光体」、（４）「前記電荷発生材料がチタニルフタロシアニンであることを特徴とする前記第（１）項乃至第（３）項の何れかに記載の電子写真感光体」、（５）「前記チタニルフタロシアニンが $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 線（波長 1.542\AA ）に対するブラッグ角 2θ の $27.2\pm0.2^\circ$ に最大ピークを有することを特徴とする前記第（４）項に記載の電子写真感光体」、（６）「前記チタニルフタロシアニンが $\text{Cu}-\text{K}\alpha$ 線（波長 1.542\AA ）に対するブラッグ角 2θ の $27.2\pm0.2^\circ$ に最大ピークを有することを特徴とする前記第（５）項に記載の電子写真感光体」。

クと最低角 $7.3 \pm 0.2^\circ$ にピークを有することを特徴とする前記第（５）項に記載の電子写真感光体」、（７）「前記電荷輸送層に少なくともトリアリールアミン構造を主鎖および／または側鎖に含むポリカーボネートを含有することを特徴とする前記第（１）項乃至第（６）項の何れかに記載の電子写真感光体」、（８）「前記電荷輸送層上に表面保護層を設けることを特徴とする前記第（１）項乃至第（７）項の何れかに記載の電子写真感光体」によって解決される。

【 0 0 1 0 】

また、上記課題は、本発明の（９）「電荷輸送層の塗工溶媒として、少なくとも環状エーテル、あるいは芳香族系炭化水素より選ばれる１種の非塩素系溶媒を用いることを特徴とする前記第（１）項乃至第（８）項の何れかに記載の電子写真感光体の製造方法」によって解決される。

【 0 0 1 1 】

また、上記課題は、本発明の（１０）「少なくとも帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、及び電子写真感光体を具備してなる電子写真装置であって、該電子写真感光体が前記第（１）項乃至第（８）項の何れかに記載の電子写真感光体であることを特徴とする電子写真装置」、（１１）「前記電子写真装置の露光手段に発光ダイオード、あるいは半導体レーザーを用いることを特徴とする前記第（１０）項に記載の電子写真装置」、（１２）「前記電子写真装置の帯電手段に、接触帯電方式を用いることを特徴とする前記第（１０）項に記載の電子写真装置」、（１３）「前記電子写真装置の帯電手段に、非接触の近接配置方式を用いることを特徴とする前記第（１０）項に記載の電子写真装置」、（１４）「前記帯電手段に用いられる帯電部材と感光体間の空隙が $200\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする前記第（１３）項に記載の電子写真装置」、（１５）「前記電子写真装置の帯電手段に、交流重畳電圧印加を行なうことを特徴とする前記第（１２）項乃至第（１４）項の何れかに記載の電子写真装置」によって解決される。

【 0 0 1 2 】

また、上記課題は、本発明の（１６）「少なくとも電子写真感光体を具備してなる電子写真装置用プロセスカートリッジであって、該電子写真感光体が前記第（１）項乃至第（８）項の何れかに記載の電子写真感光体であることを特徴とす

る電子写真装置用プロセスカートリッジ」によって解決される。

【 0 0 1 3 】

本発明の電荷輸送層形成に用いられる非ハロゲン系溶媒としては、テトラヒドロフランやジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテルやトルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、及びそれらの誘導体が挙げられる。

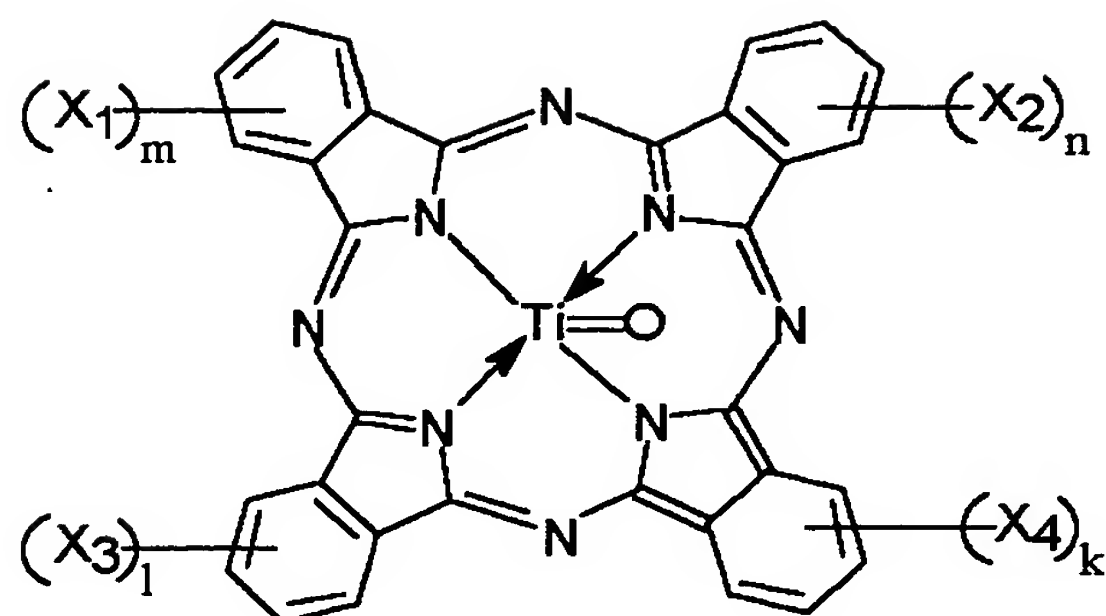
また、本発明における表面粗さとは十点平均粗さであり、具体的には J I S B 0 6 0 1 に基づく基準長さ間の 5 つの山頂の平均高さ と 5 つの谷底の平均高さの差で表わされる。前記十点平均粗さは例えば、表面粗さ形状測定器サーコム 1 4 0 0 A（東京精密社製）等を用いることで測定することができる。

【 0 0 1 4 】

本発明で用いられる電荷発生材料としては、カルバゾール骨格、トリフェニルアミン骨格、ジフェニルアミン骨格、ジベンゾチオフェン骨格、フルオレノン骨格、オキサジアゾール骨格、ビススチルベン骨格、ジスチリルオキサジアゾール骨格、ジスチリルカルバゾール骨格等を有するアゾ顔料や、金属フタロシアニン、無金属フタロシアニンなどのフタロシアニン系顔料、アズレニウム塩顔料、スクエアリック酸メチン顔料、ペリレン系顔料、アントラキノン系または多環キノン系顔料、キノンイミン系顔料、ジフェニルメタン及びトリフェニルメタン系顔料、ベンゾキノン及びナフトキノン系顔料、シアニン及びアゾメチン系顔料、インジゴイド系顔料、ビスベンズイミダゾール系顔料などの有機顔料が挙げられ、これらの有機顔料は単独、あるいは 2 種類以上の混合物として用いることが可能である。これらのうち、金属フタロシアニン顔料であって、中心金属にチタンを有するチタニルフタロシアニン（以下 T i O P c）は、特に感度が高く優れた特性を示しており、より望ましい。

【 0 0 1 5 】

【化 1】



(1)

式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 、 X_4 は各々独立に各種ハロゲン原子を表わし、 n 、 m 、 l 、 k は各々独立的に 0 ～ 4 の数字を表わす。

【0016】

TiOPc の合成法や電子写真特性に関する文献としては、例えば特開昭 57-148745 号公報、特開昭 59-36254 号公報、特開昭 59-44054 号公報、特開昭 59-31965 号公報、特開昭 61-239248 号公報、特開昭 62-67094 号公報などが挙げられる。また、TiOPc には種々の結晶系が知られており、特開昭 59-49544 号公報、特開昭 59-4161695.9 号公報、特開昭 61-239248 号公報、特開昭 62-67094 号公報、特開昭 63-366 号公報、特開昭 63-116158 号公報、特開昭 63-196067 号公報、特開昭 64-17066 号公報、特開 2001-19871 号公報等に各々結晶形の異なる TiOPc が記載されている。

これらの結晶形のうち、ブラッグ角 2θ の 27.2° に最大回折ピークを有する TiOPc が特に優れた感度特性を示し、良好に使用される。特に、特開 2001-19871 号公報に記載されている 27.2° に最大回折ピークを有し、かつ最も低角側の回折ピークとして 7.3° にピークを有する TiOPc を用いることで、高感度を失うことなく、繰り返し使用しても帯電性の低下を生じない安定した電子写真感光体を得ることができる。

【0017】

また、TiOPc クルードの合成方法として、特開平 6-293769 号公報においては、ハロゲン化チタンを原料に用いない方法が記載されている。この方

法の最大のメリットは、合成されたTiOPcクルードがハロゲン化フリーであることである。TiOPcは不純物としてのハロゲン化TiOPcを含むと、これを用いた感光体の静電特性において光感度の低下や、帯電性の低下といった悪影響を及ぼす場合が多い（Japan Hardcopy '89 論文集p. 103 1989年）。本発明においても、特開2001-19871号公報に記載されているようなハロゲン化フリーTiOPcをメインに対象にしているものであり、これらの材料が有効に使用される。この点においては、特開2001-115054号公報等で議論されているハロゲン化TiOPcを含む技術とは構成・効果発現の点で異なるものである。

【0018】

本発明においては、前記電荷発生材料の平均粒径を求める方法として、分散液をレーザ回折散乱式、動的光散乱式、超音波減衰式、遠心式等の粒度分布測定器により求める方法、あるいは分散液を塗布し塗膜を形成したものを直接光学顕微鏡や電子顕微鏡で観察する方法等が挙げられる。また、電荷発生材料の粒子形状は、米粒形状、針状形状等種々の形態を有し、いずれの形態もとりうる。従って、直接観察の際は複数個の粒子（少なくとも10個以上）の長軸方向の長さを測定し、算術平均を求めることにより平均粒径を求めることができる。

【0019】

本発明において、電荷輸送層用塗工液に上述のような非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、初期感度、及び繰り返し使用の際に感度低下のない電子写真感光体を得られる理由は明らかでないが、以下のような推測が可能である。

すなわち、平滑（十点平均粗さ0.1 μ m未満）なAl蒸着PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム上に実施例1に記載の電荷発生層用塗工液を用いて電荷発生層を形成した後、電荷発生層表面にハロゲン系溶媒（ジクロロメタン）と非ハロゲン系溶媒（テトラヒドロフラン）を塗布し、その後の表面を電子顕微鏡で観察した場合、図1、図2に示すように非ハロゲン系溶媒したものにおいては、電荷発生材料の凝集が発生し、粒径が増大しているのが確認された。このことから、非ハロゲン系溶媒を電荷輸送層塗工液の溶媒として用いた場合には、下層である電荷発生層の存在形態を変えてしまう可能性があることが示された。

すなわち、一旦電荷発生層として形成されるものの、電荷輸送層を積層することにより、電荷発生層中の電荷発生材料を凝集させてしまうというものである。電荷輸送層を積層する前の状態においては、電荷発生層を形成するための塗工液中に、電荷発生材料を適度に分散させ、小粒径を維持していたとしても、上述のように電荷輸送層を積層することにより電荷発生材料粒子を凝集させてしまい、結果として粒子が粗大化された状態で積層感光体（電荷発生層）が形成されてしまう。このように電荷発生材料が電荷発生層中に凝集状態で存在した場合には、次の2つの点で光キャリア発生において不利になる。1つは、電荷発生材料粒子内部で生成された光キャリアの多くは粒子表面までの移動距離が長くなるため、粒子表面のキャリア発生サイトに到達する前に失活する可能性が高くなること（光キャリア発生効率の低下）、いま1つは、粒子の粗大化に伴い表面積の低下が起こり、顔料粒子表面を取り巻く電荷輸送物質との接触量の減少に基づく光キャリア注入効率の低下である。いずれにせよ、overallの光キャリア発生に対して不利な方向に働き、結果として光感度の低下や残留電位上昇といった不具合点を生じることになる。

【 0 0 2 0 】

それに対し、表面に凹凸を有する粗面上に形成した電荷発生層の表面に同様の塗布及び観察を行なった場合には、図3、図4に示すように電荷発生材料の凝集は観察されなかった。上述のような凝集の有無がいかなる要因によって発生するかは定かでないが、電荷発生層の下層（導電性支持体あるいは中間層）表面が凹凸を有する場合、凹部に存在する電荷発生材料は周囲への移動が起こりにくいと予想される。このことより、電荷発生層の下層の表面粗さより小さい平均粒径を有する粒子の動き（凝集）が妨げられるものと考えられる。

【 0 0 2 1 】

特開平4-318557号公報等に記載されたフタロシアニン粒子径を小さくする技術、特開2001-115054号公報に記載の特定量のハロゲン化チタニルフタロシアニンを含み、特定の粒径のチタニルフタロシアニンを使用する技術、特開平10-326023号公報等に記載の特定の非ハロゲン系有機溶媒を使用する技術、特開2001-356506号公報等に記載の特定の非ハロゲン

系有機溶媒に特定の添加剤を使用する技術では、解決し得ない問題があった場合は、上述のような電荷発生層中に分散された顔料粒子の電荷輸送層積層の際の再凝集に起因するものではないかと推測される。以上のことから、電荷発生材料の凝集は感度特性の低下、更に画像濃度の低下や地かぶり等の異常画像の要因になると考えられ、本発明のような手法を用いて、電荷発生材料の凝集を防ぐことにより、感度特性に優れた電子写真感光体を得ることができるものと思われる。

さらに、本発明において電荷発生材料の平均粒径が $0.3\mu\text{m}$ 以下であり、かつ電荷発生層を積層する面の十点平均粗さの $2/3$ 以下であることにより、作製された電子写真感光体中で電荷発生材料を平均 $0.3\mu\text{m}$ 以下に保持することができ、そのため特に上記効果がより顕著に現われ、優れた感度特性を示したものと推測される。

【0022】

以下、本発明の電子写真感光体について詳しく説明する。

本発明の電子写真感光体は、少なくとも電荷発生層上に非ハロゲン系溶媒を用いて形成される電荷輸送層を積層した積層型の電子写真感光体であり、電荷発生層中に含有される電荷発生材料の平均粒径が、電荷発生層を積層する面、すなわち導電性支持体あるいは中間層表面の表面粗さ（十点平均粗さ）より小さい平均粒径を有する電荷発生材料を含むことを特徴とする。この電子写真感光体は、非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、初期感度、及び繰り返し使用の際の感度低下がなく、良好に使用される。

目的とする電子写真感光体を得るためには、電荷発生層を積層する面を粗面化処理することが必要である。その方法として、導電性支持体の表面を切削加工で刃具により連続した粗さを形成する方法、液体ホーニング、超仕上げ、湿式又は乾式ブラスト、あるいは陽極酸化皮膜の形成等により粗面化する方法等が挙げられる。粗面化しない場合には本発明の効果が得られないものであるが、過剰に粗面化しすぎても電荷発生層の形成を著しく阻害する場合があるので、支持体表面の粗さとしては、 $0.1\sim 2\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3\sim 1.5\mu\text{m}$ 程度が適当である。

【0023】

さらに、感光層の接着性、感光層の塗工性、感光体の帯電性等を改良するため、前記導電性支持体上に中間層を形成する方法も有効な手段である。更には中間層に無機顔料、特に白色顔料を分散した顔料分散系中間層を用いることで、入射光を散乱させ、干渉縞の発生を防ぐ等の有用な効果を得ることができる。また、厚膜の中間層を形成した場合、表面の平滑化をもたらす場合がある。その場合は、中間層塗工時に人工的な力を作用させ、中間層の表面粗さを増大させる方法も有用である。具体的には、浸漬塗布法を用い塗工液面を振動させると同時に、導電性支持体を引き上げることによって、中間層の表面を粗面化することができる。塗工液面を振動させる方法としては、超音波洗浄機や攪拌装置等がある。

【 0 0 2 4 】

また、その他の方法として、導電性支持体をモーター等で振動させる方法や、中間層を塗布直後にエアーを吹き付けることで表面を粗面化する方法を用いることもできる。

更に、中間層塗膜にベナードセル (b e n a r d c e l l) 構造を形成して、表面粗さを粗くする方法も用いられる。ベナードセル構造は塗膜表面にゆず肌と呼ばれるような表面性の粗い状態を形成するものであり、その上層に薄膜を形成するような場合には、上層の塗工性を損ない、塗膜品質を劣化させる場合があるので、通常は形成されないような手段が講じられるものである。しかしながら本発明においては、これを積極的に利用しようというものである。ベナードセルの形成は、基本的には湿式塗膜内部と表面における物性の違いにより対流が起こり、その結果、乾燥塗膜表面に幾何学的な模様ができるものである。この対流が起こりやすい条件としては、以下の条件等が挙げられる。

- 1、塗膜の形成に使用される塗工液の溶媒の蒸発速度が大きいこと。
- 2、塗膜の形成に使用される塗工液中に分散された粒子の粒度分布が広いこと。
- 3、塗工された塗膜の w e t (湿潤) 状態での膜厚が大きいこと。
- 4、塗工された塗膜の粘度が低いこと。
- 5、塗工された塗膜の表面張力が大きいこと。
- 6、塗工雰囲気中の溶媒蒸気濃度が低いこと。
- 7、塗工雰囲気中の温度が高いこと。

【 0 0 2 5 】

このような条件下で中間層を形成することにより、所望の表面粗さを得ることも可能であり、簡便的で有効な手段である。

導電性支持体の場合と同様に、中間層の表面を粗面化しない場合には本発明の効果が得られないものであるが、過剰に粗面化しすぎても電荷発生層の形成を著しく阻害する場合があるので、中間層表面の粗さとしては、 $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.3 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 程度が適当である。

【 0 0 2 6 】

また、目的とする電子写真感光体を得るためには、導電性支持体の表面粗さより小さい平均粒径を有する電荷発生材料を含有する電荷発生層を得ることが必要である。その方法としては、電荷発生層用塗工液を分散溶媒の存在下に前述の顔料粗粉末をボールミル、振動ミル、円盤振動ミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、ペイントシェーカー、ジェットミル、超音波分散法など、顔料に圧縮、せん断、摩砕、摩擦、延伸、衝撃、振動などの機械的エネルギーを与える粉砕手段による微粒化処理を行なった後に、電荷発生層として塗布する方法が挙げられる。また、分散溶媒には必要に応じて結着樹脂を加えることも可能であり、有効な手段である。

【 0 0 2 7 】

ここで用いられる溶媒としては、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチルセルソルブ、酢酸エチル、酢酸メチル、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、リグロイン等の非ハロゲン系溶媒が望ましいが、特にケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒が良好に使用される。

【 0 0 2 8 】

必要に応じて用いられる結着樹脂としては、公知のものが用いられるが、絶縁性でフィルム形成能力の高い高分子重合体が好ましい。例えば、ポリスチレン、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアリレート樹脂

、ポリカーボネート（ビスフェノールAタイプ、ビスフェノールZタイプ）、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 2 9 】

【発明の実施の形態】

続いて、本発明に用いられる電子写真感光体について、図面を用いて詳しく説明する。

図5は、本発明に用いられる電子写真感光体の構成例を示す断面図であり、導電性支持体（31）上に、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層（35）と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層（37）とが、積層された構成をとっている。

また図6は、本発明に用いられる電子写真感光体の別の構成例を示す断面図であり、導電性支持体（31）上に、中間層（33）、電荷発生材料を主成分とする電荷発生層（35）と、電荷輸送材料を主成分とする電荷輸送層（37）とが、積層された構成をとっている。

導電性支持体（31）としては、体積抵抗 $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下の導電性を示すもの、例えば、アルミニウム、ニッケル、クロム、ニクロム、銅、金、銀、白金などの金属、酸化スズ、酸化インジウムなどの金属酸化物を、蒸着またはスパッタリングにより、フィルム状もしくは円筒状のプラスチック、紙に被覆したもの、あるいは、アルミニウム、アルミニウム合金、ニッケル、ステンレスなどの板およびそれらを、押し出し、引き抜きなどの工法で素管化したもの、特開昭52-36016号公報に記載のエンドレスニッケルベルト、エンドレスステンレスベルト等が挙げられ、これらのものを前記粗面化処理を実施することで用いることができる。

【 0 0 3 0 】

次に感光層について説明する。感光層は前述のように、電荷発生層（35）と

電荷輸送層（３７）で構成される積層型が感度、耐久性において優れた特性を示し、良好に使用される。

電荷発生層（３５）は、電荷発生材料として前述の有機顔料を主成分とする層である。上述したように、有機顔料を必要に応じて用いる結着樹脂とともに適当な溶媒中に分散し、これを導電性支持体上に塗布し、乾燥することにより形成される。塗布液の塗工法としては、浸漬塗工法、スプレーコート、ビートコート、ノズルコート、スピナーコート、リングコート等の方法を用いることができる。電荷発生層（３５）の膜厚は、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度が適当であり、好ましくは $0.1 \sim 2 \mu\text{m}$ である。

電荷輸送層（３７）は、電荷輸送物質および結着樹脂を前述したように、非ハロゲン系溶媒、テトラヒドロフランやジオキソラン、ジオキサン等の環状エーテルやトルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素、及びそれらの誘導体に溶解ないし分散し、これを電荷発生層上に塗布、乾燥することにより形成できる。また、必要により可塑剤、レベリング剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【 0 0 3 1 】

電荷輸送物質には、正孔輸送物質と電子輸送物質とがある。電子輸送物質としては、例えばクロルアニル、ブロムアニル、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、 $2, 4, 7$ -トリニトロ- 9 -フルオレノン、 $2, 4, 5, 7$ -テトラニトロ- 9 -フルオレノン、 $2, 4, 5, 7$ -テトラニトロキサントン、 $2, 4, 8$ -トリニトロチオキサントン、 $2, 6, 8$ -トリニトロ- 4 H-インデノ〔 $1, 2-b$ 〕チオフェン- 4 -オン、 $1, 3, 7$ -トリニトロジベンゾチオフェン- $5, 5$ -ジオキサイド、ベンゾキノン誘導体等の電子受容性物質が挙げられる。

【 0 0 3 2 】

正孔輸送物質としては、ポリ-N-ビニルカルバゾールおよびその誘導体、ポリ- γ -カルバゾリルエチルグルタメートおよびその誘導体、ピレン-ホルムアルデヒド縮合物およびその誘導体、ポリビニルピレン、ポリビニルフェナントレン、ポリシラン、オキサゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、モノアリアルアミン誘導体、ジアリアルアミン誘導体、トリアリアルア

ミン誘導体、スチルベン誘導体、 α -フェニルスチルベン誘導体、ベンジジン誘導体、ジアリールメタン誘導体、トリアリールメタン誘導体、9-スチリルアントラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、ジビニルベンゼン誘導体、ヒドラゾン誘導体、インデン誘導体、ブタジェン誘導体、ピレン誘導体等、ビススチルベン誘導体、エナミン誘導体等その他公知の材料が挙げられる。これらの電荷輸送物質は単独、または2種以上混合して用いられる。

【 0 0 3 3 】

結着樹脂としてはポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジェン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエステル、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアレート、フェノキシ樹脂、ポリカーボネート、酢酸セルロース樹脂、エチルセルロース樹脂、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリビニルトルエン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂等の熱可塑性または熱硬化性樹脂が挙げられる。

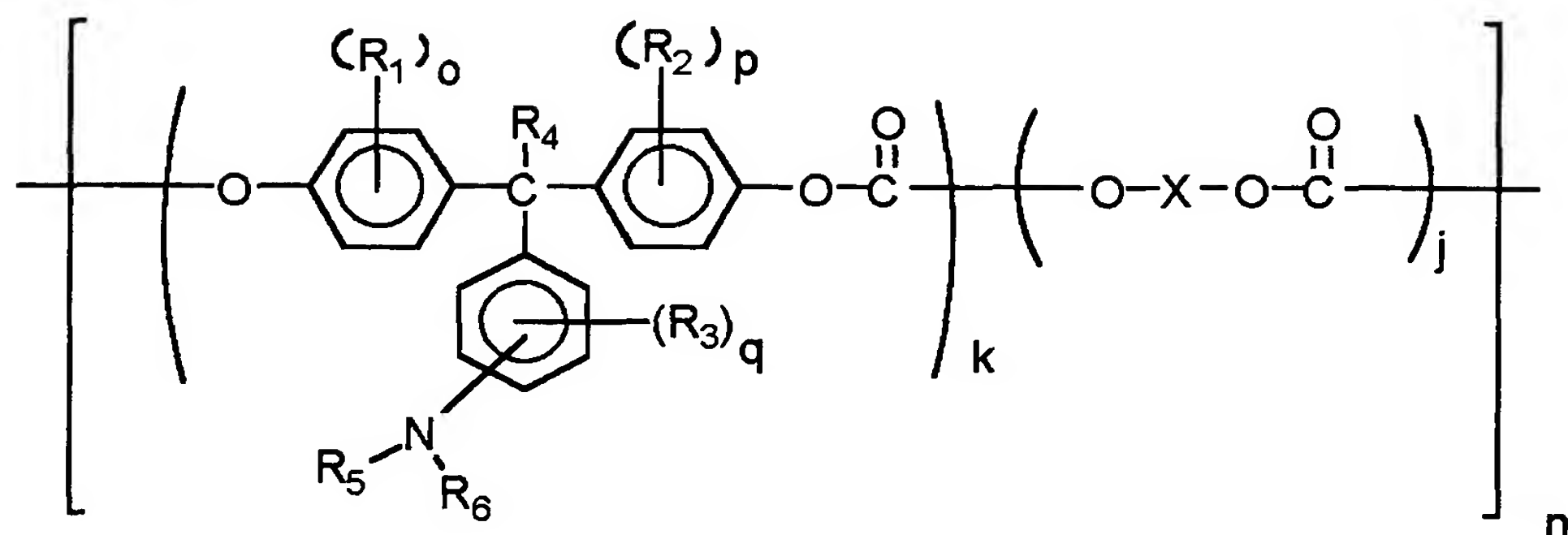
電荷輸送物質の量は結着樹脂 1 0 0 重量部に対し、2 0 ~ 3 0 0 重量部、好ましくは 4 0 ~ 1 5 0 重量部が適当である。また、電荷輸送層の膜厚は 5 ~ 1 0 0 μ m 程度とすることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

また、電荷輸送層には電荷輸送物質としての機能とバインダー樹脂の機能を持った高分子電荷輸送物質も良好に使用される。これら高分子電荷輸送物質から構成される電荷輸送層は耐摩耗性に優れたものである。高分子電荷輸送物質としては、公知の材料が使用できるが、下記構造式に示すようなトリアリールアミン構造を主鎖および／または側鎖に含むポリカーボネートは良好に用いられる。

【 0 0 3 5 】

【化 2】

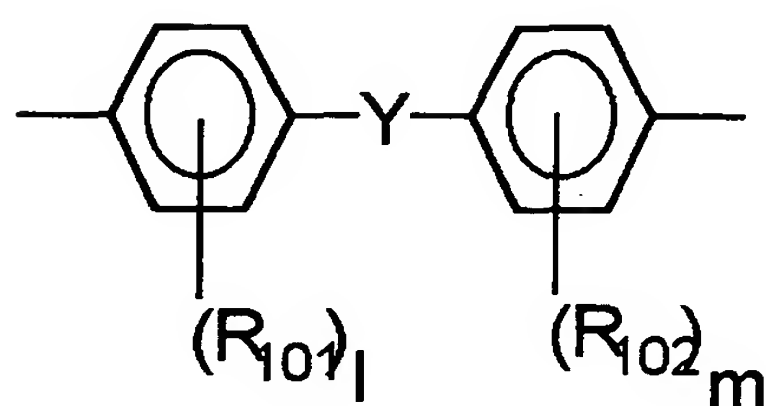


(2)

式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はそれぞれ独立して置換もしくは無置換のアルキル基又はハロゲン原子、 R_4 は水素原子又は置換もしくは無置換のアルキル基、 R_5 、 R_6 は置換もしくは無置換のアリール基、 o 、 p 、 q はそれぞれ独立して0～4の整数、 k 、 j は組成を表わし、 $0.1 \leq k \leq 1$ 、 $0 \leq j \leq 0.9$ 、 n は繰り返し単位数を表わし5～5000の整数である。 X は脂肪族の2価基、環状脂肪族の2価基、または下記一般式で表わされる2価基を表わす。

【0036】

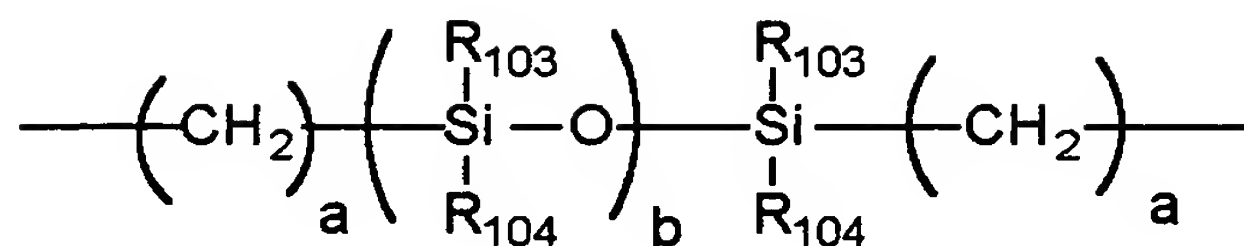
【化 3】



式中、 R_{101} 、 R_{102} は各々独立して置換もしくは無置換のアルキル基、アリール基またはハロゲン原子を表わす。 l 、 m は0～4の整数、 Y は単結合、炭素原子数1～12の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-CO-O-Z-O-CO-$ （式中 Z は脂肪族の2価基を表わす。）または、

【0037】

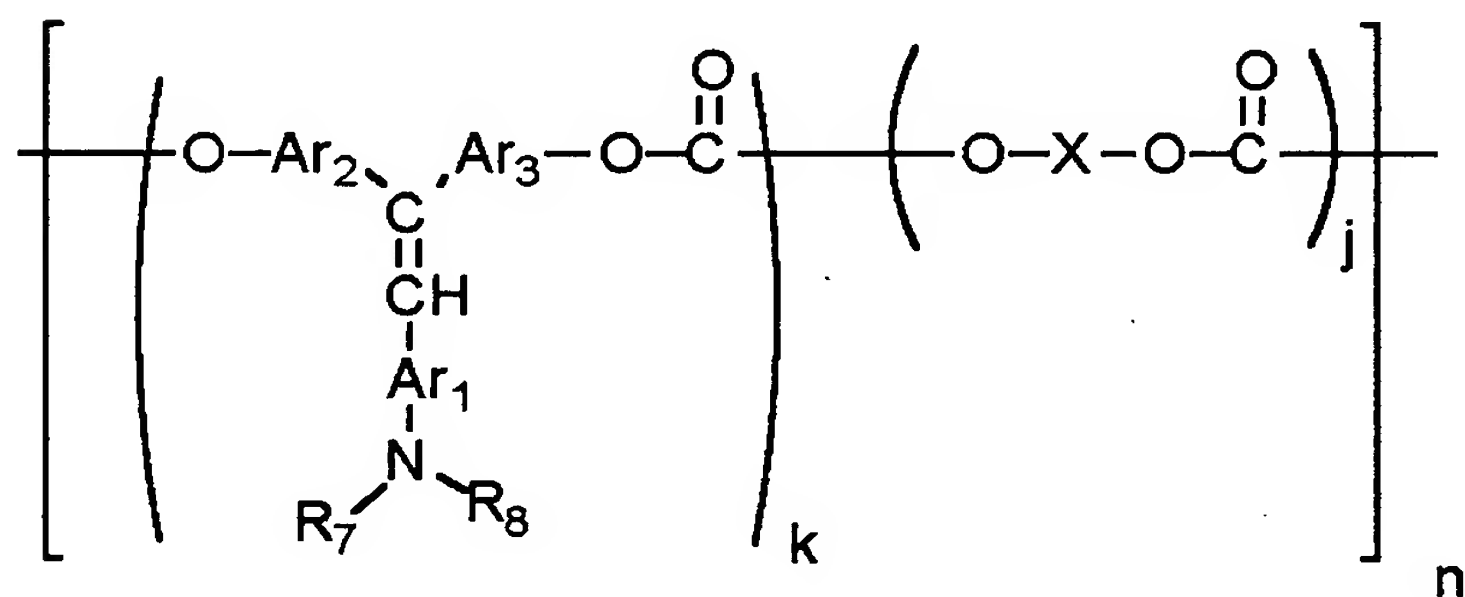
【化 4】



(式中、a は 1 ～ 2 0 の整数、b は 1 ～ 2 0 0 0 の整数、R₁₀₃、R₁₀₄ は置換または無置換のアルキル基又はアリール基を表わす。) を表わす。ここで、R₁₀₁ と R₁₀₂、R₁₀₃ と R₁₀₄ は、それぞれ同一でも異なってもよい。

【 0 0 3 8】

【化 5】

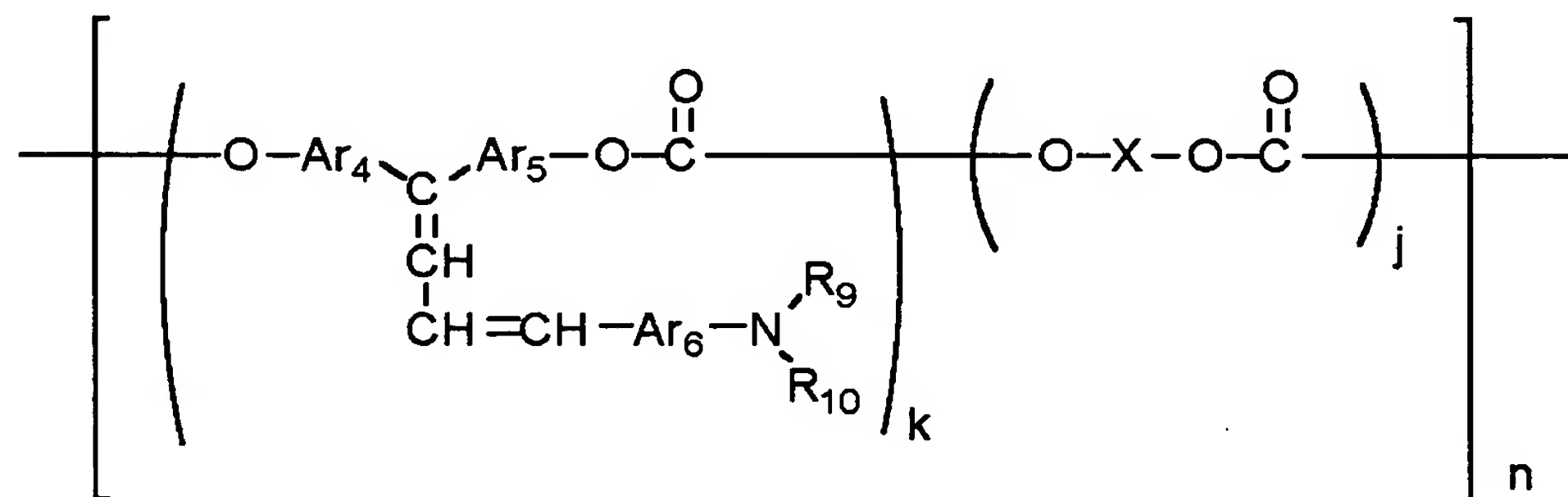


(3)

式中、R₇、R₈ は置換もしくは無置換のアリール基、Ar₁、Ar₂、Ar₃ は同一又は異なるアリレン基を表わす。X、k、j および n は、式 (2) の場合と同じである。

【 0 0 3 9】

【化 6】

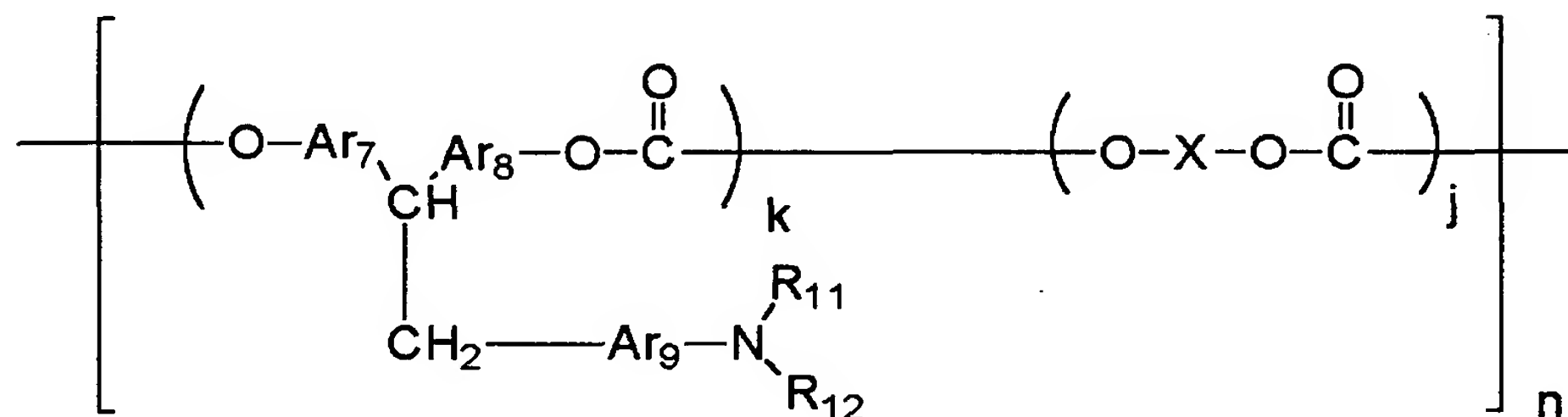


(4)

式中、 R_9 、 R_{10} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_4 、 Ar_5 、 Ar_6 は同一又は異なるアリレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、式 (2) の場合と同じである。

【0040】

【化7】

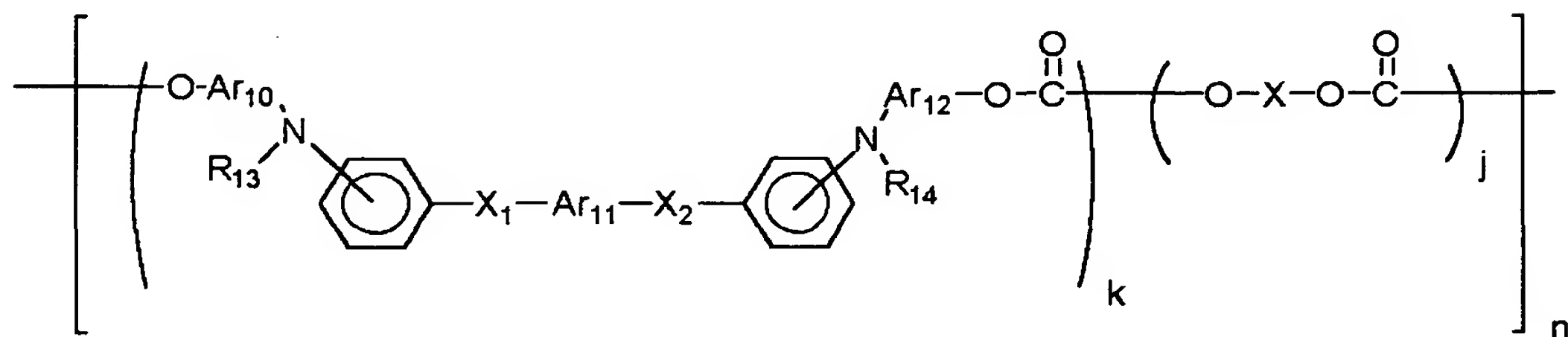


(5)

式中、 R_{11} 、 R_{12} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_7 、 Ar_8 、 Ar_9 は同一又は異なるアリレン基、 p は 1～5 の整数を表わす。 X 、 k 、 j および n は、式 (2) の場合と同じである。

【0041】

【化8】

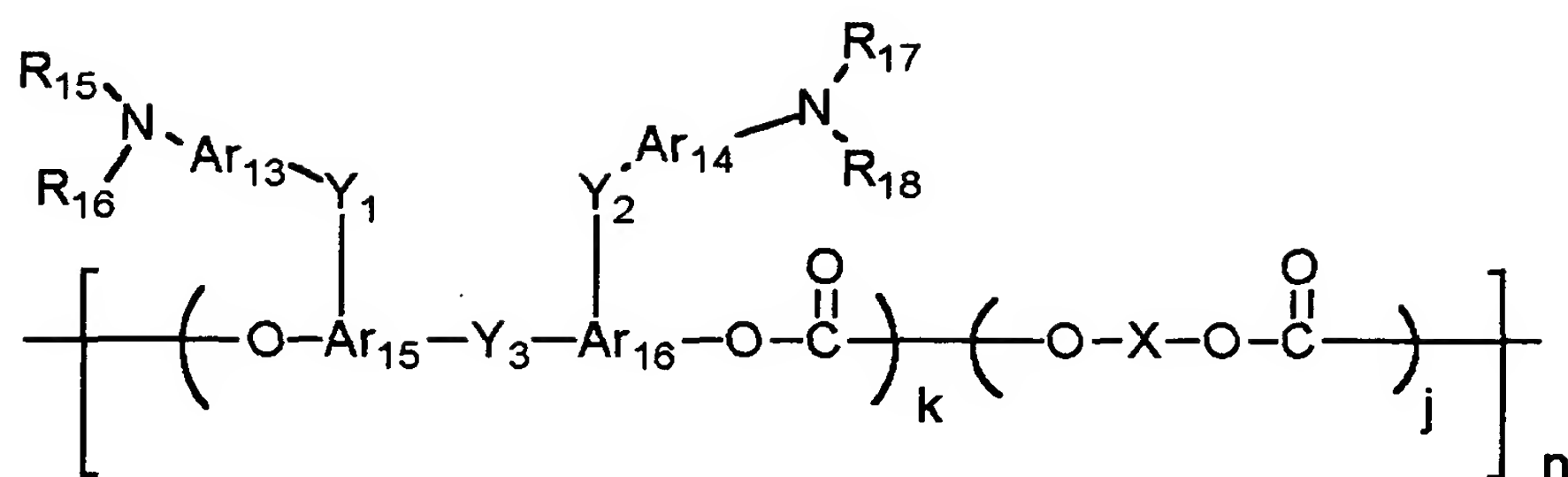


(6)

式中、 R_{13} 、 R_{14} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{10} 、 Ar_{11} 、 Ar_{12} は同一又は異なるアリレン基、 X_1 、 X_2 は置換もしくは無置換のエチレン基、又は置換もしくは無置換のビニレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、式 (2) の場合と同じである。

【0042】

【化 9】

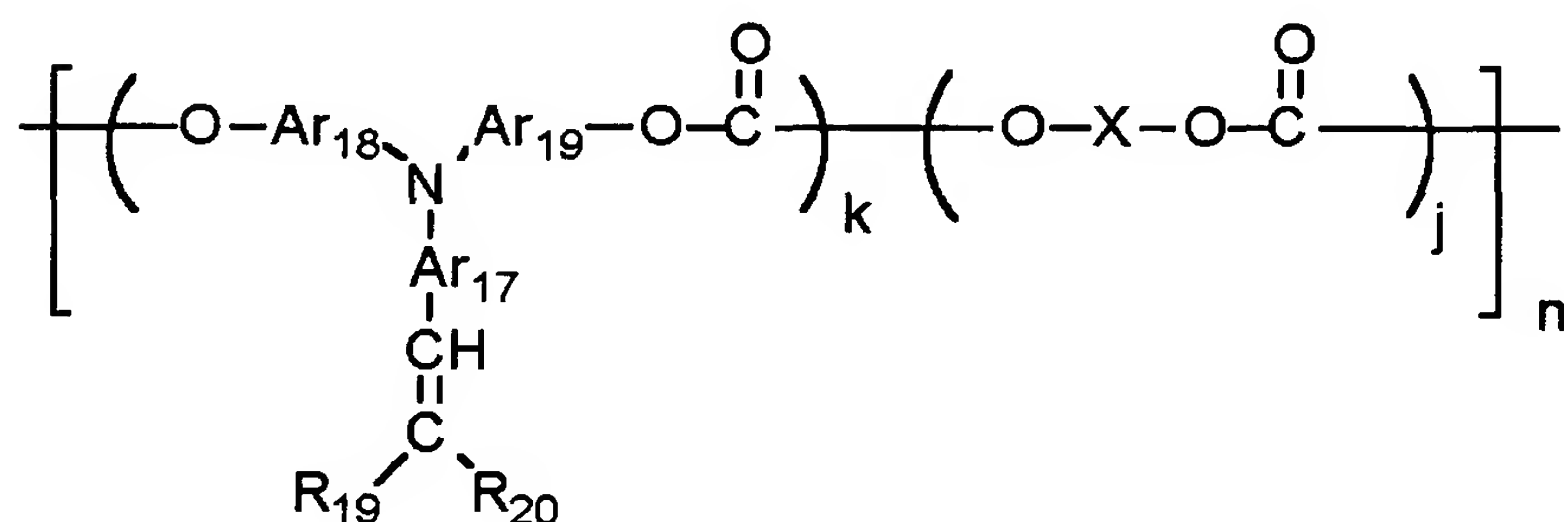


(7)

式中、 R_{15} 、 R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{13} 、 Ar_{14} 、 Ar_{15} 、 Ar_{16} は同一又は異なるアリレン基、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 は単結合、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のシクロアルキレン基、置換もしくは無置換のアルキレンエーテル基、酸素原子、硫黄原子、ビニレン基を表わし同一であっても異なってもよい。 X 、 k 、 j および n は、式(2)の場合と同じである。

【0043】

【化10】

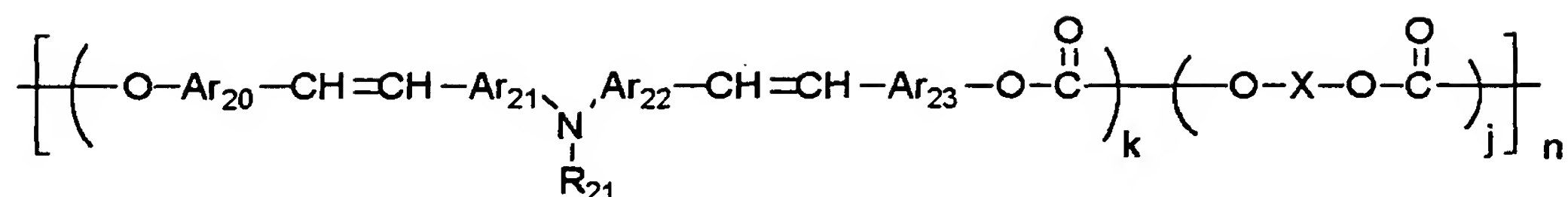


(8)

式中、 R_{19} 、 R_{20} は水素原子、置換もしくは無置換のアリール基を表わし、 R_{19} と R_{20} は環を形成していてもよい。 Ar_{17} 、 Ar_{18} 、 Ar_{19} は同一又は異なるアリレン基を表わす。 X 、 k 、 j および n は、式(2)の場合と同じである。

【0044】

【化 1 1】

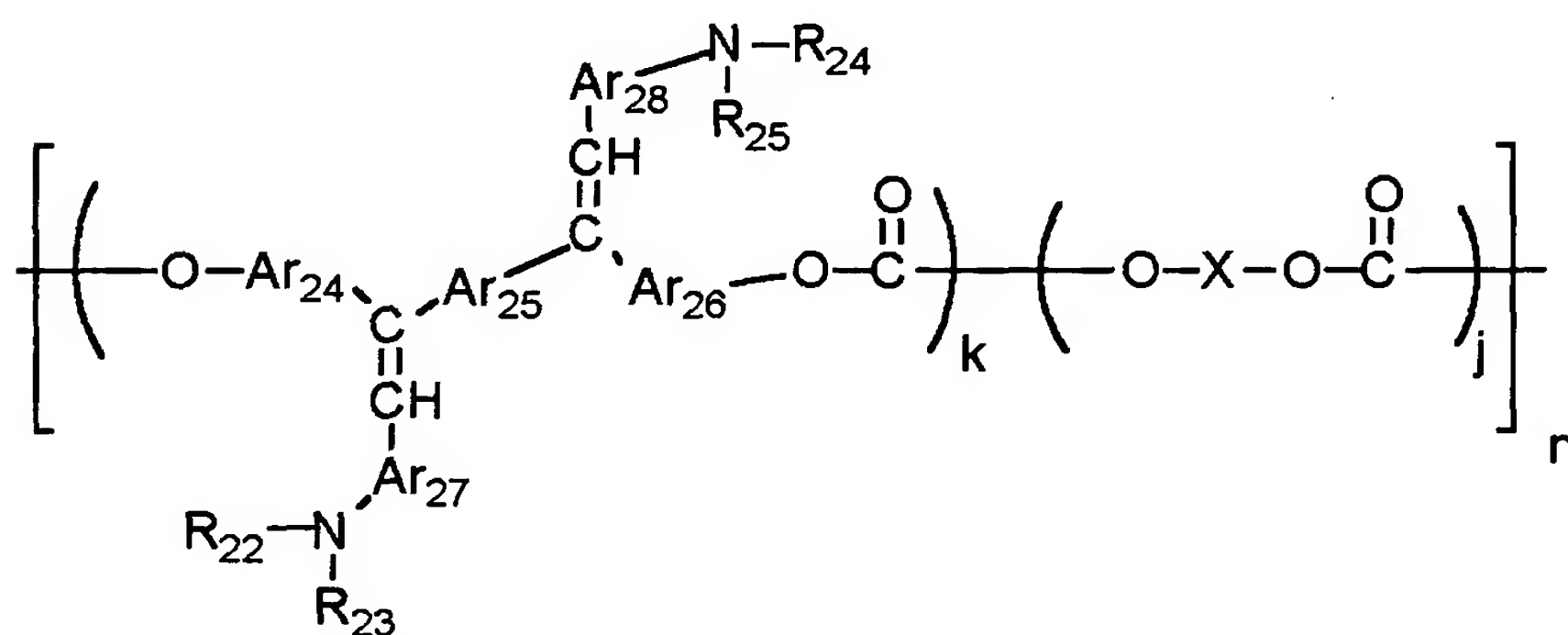


(9)

式中、 R_{21} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{20} 、 Ar_{21} 、 Ar_{22} 、 Ar_{23} は同一又は異なるアリレン基を表わす。X、k、j および n は、式 (2) の場合と同じである。

【 0 0 4 5】

【化 1 2】

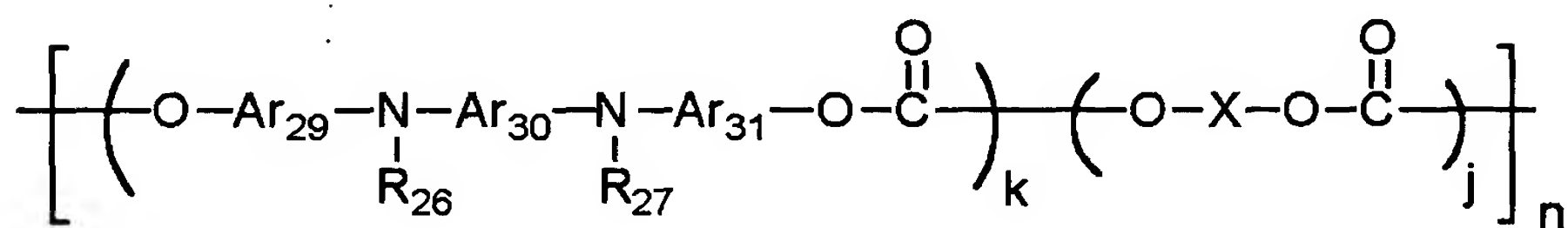


(1 0)

式中、 R_{22} 、 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{25} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{24} 、 Ar_{25} 、 Ar_{26} 、 Ar_{27} 、 Ar_{28} は同一又は異なるアリレン基を表わす。X、k、j および n は、式 (2) の場合と同じである。

【 0 0 4 6】

【化 1 3】



(1 1)

式中、 R_{26} 、 R_{27} は置換もしくは無置換のアリール基、 Ar_{29} 、 Ar_{30} 、 Ar_{31} は同一又は異なるアリレン基を表わす。X、k、j および n は、式

(2) の場合と同じである。

【 0 0 4 7 】

また、電荷輸送層に使用される高分子電荷輸送物質として、上述の高分子電荷輸送物質の他に、電荷輸送層の成膜時には電子供与性基を有するモノマーあるいはオリゴマーの状態、成膜後に硬化反応あるいは架橋反応をさせることで、最終的に 2 次元あるいは 3 次元の架橋構造を有する重合体も含むものである。

これら電子供与性基を有する重合体から構成される電荷輸送層、あるいは架橋構造を有する重合体は耐摩耗性に優れたものである。通常、電子写真プロセスにおいては、帯電電位（未露光部電位）は一定であるため、繰り返し使用することにより感光体の表面層が摩耗すると、その分だけ感光体にかかる電界強度が高くなってしまう。この電界強度の上昇に伴い、地汚れの発生頻度が高くなるため、感光体の耐摩耗性が高いことは、地汚れに対して有利である。これら電子供与性基を有する重合体から構成される電荷輸送層は、自身が高分子化合物であるため成膜性に優れ、低分子分散型高分子からなる電荷輸送層に比べ、電荷輸送部位を高密度に構成することが可能で電荷輸送能に優れたものである。このため、高分子電荷輸送物質を用いた電荷輸送層を有する感光体には高速応答性が期待できる。

【 0 0 4 8 】

その他の電子供与性基を有する重合体としては、公知単量体の共重合体や、ブロック重合体、グラフト重合体、スターポリマーや、また、例えば特開平 3 - 1 0 9 4 0 6 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 0 6 7 2 3 号公報、特開 2 0 0 1 - 3 4 0 0 1 号公報等に記載されているような電子供与性基を有する架橋重合体などを用いることも可能である。

【 0 0 4 9 】

本発明において電荷輸送層（37）中に可塑剤やレベリング剤を添加してもよい。可塑剤としては、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレートなど一般の樹脂の可塑剤として使用されているものがそのまま使用でき、その使用量は、結着樹脂に対して 0 ～ 3 0 重量％程度が適当である。レベリング剤としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイルなどのシリコンオイル

類や、側鎖にパーフルオロアルキル基を有するポリマーあるいは、オリゴマーが使用され、その使用量は結着樹脂に対して、0～1重量%が適当である。

【0050】

本発明の電子写真感光体には、導電性支持体（31）と感光層との間に中間層を設けることができる。中間層は一般には樹脂を主成分とするが、これらの樹脂はその上に感光層を溶媒で塗布することを考えると、一般の有機溶剤に対して耐溶剤性の高い樹脂であることが望ましい。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、カゼイン、ポリアクリル酸ナトリウム等の水溶性樹脂、共重合ナイロン、メトキシメチル化ナイロン等のアルコール可溶性樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、フェノール樹脂、アルキッドーメラミン樹脂、エポキシ樹脂等、三次元網目構造を形成する硬化型樹脂等が挙げられる。また、中間層にはモアレ防止、残留電位の低減等のために酸化チタン、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で例示できる金属酸化物の微粉末顔料を加えてもよい。

【0051】

これらの中間層は前述の感光層の如く適当な溶媒、塗工法を用いて形成することができる。更に本発明の中間層として、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、クロムカップリング剤等を使用することもできる。この他、本発明の中間層には、 Al_2O_3 を陽極酸化にて設けたものや、ポリパラキシリレン（パリレン）等の有機物や SiO_2 、 SnO_2 、 TiO_2 、ITO、 CeO_2 等の無機物を真空薄膜作成法にて設けたものも良好に使用できる。このほかにも公知のものを用いることができる。中間層の膜厚は0～5 μm が適当である。

【0052】

本発明の電子写真感光体には、感光層保護の目的で、保護層が感光層の上に設けられることもある。近年、日常的にコンピュータが使用されるようになり、プリンターによる高速出力とともに、装置の小型化も望まれている。従って、保護層を設け、耐久性を向上させることによって、本発明の高感度で異常欠陥のない感光体を有用に用いることができる。

保護層に使用される材料としてはABS樹脂、ACS樹脂、オレフィンービニ

ルモノマー共重合体、塩素化ポリエーテル、アリル樹脂、フェノール樹脂、ポリアセタール、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリアクリレート、ポリアリルスルホン、ポリブチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、アクリル樹脂、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリスチレン、AS樹脂、ブタジエーン-スチレン共重合体、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エポキシ樹脂等の樹脂や、ポリテトラフルオロエチレンのような弗素樹脂、シリコン樹脂等が挙げられる。又これらの樹脂に酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化錫、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、チタン酸カリウム、シリカ及びそれらの表面処理品等の無機材料を分散したものを用いることができる。

【 0 0 5 3 】

また、高速応答性や残留電位低減のために保護層に電荷輸送物質を加えることができ、有効な手段である。保護層に用いることのできる電荷輸送物質は、前述の電荷輸送層の説明で記載した電荷輸送物質や高分子電荷輸送物質が使用される。保護層の形成法としては通常の塗布法が採用される。なお保護層の厚さは0.1～10 μm 程度が適当である。また、以上のほかに真空薄膜作成法にて形成したa-C、a-SiCなど公知の材料を保護層として用いることができる。

【 0 0 5 4 】

次に図面を用いて本発明の電子写真装置を詳しく説明する。

図7は、本発明の電子写真プロセスおよび電子写真装置を説明するための概略図であり、下記に示すような変形例も本発明の範疇に属するものである。

図7において、感光体(1)は導電性支持体上に少なくとも電荷発生層、電荷輸送層を含む感光層が設けられてなる。感光体(1)はドラム状の形状を示しているが、シート状、エンドレスベルト状のものであっても良い。帯電ローラ(3)、転写前チャージャ(7)、転写チャージャ(10)、分離チャージャ(11)、クリーニング前チャージャ(13)には、コロトロン、スコロトロン、固体帯電器(ソリッド・ステート・チャージャー)、帯電ローラ、転写ローラを始めとする公知の手段が用いられる。

【 0 0 5 5 】

これらの帯電方式のうち、特に接触帯電方式、あるいは非接触の近接配置方式が望ましい。接触帯電方式においては帯電効率が高くオゾン発生量が少ない、装置の小型化が可能である等のメリットを有する。

ここでいう接触方式の帯電部材とは、感光体表面に帯電部材の表面が接触するタイプのものであり、帯電ローラ、帯電ブレード、帯電ブラシの形状がある。中でも帯電ローラや帯電ブラシが良好に使用される。

【 0 0 5 6 】

また、近接配置した帯電部材とは、感光体表面と帯電部材表面の間に $200\mu\text{m}$ 以下の空隙（ギャップ）を有するように非接触状態で近接配置したタイプのものである。空隙の距離から、コロトロン、スコロトロンに代表される公知の帯電器とは区別されるものである。本発明において使用される近接配置された帯電部材は、感光体表面との空隙を適切に制御できる機構のものであればいかなる形状のものでも良い。例えば、感光体の回転軸と帯電部材の回転軸を機械的に固定して、適正ギャップを有するような配置にすればよい。

中でも、帯電ローラの形状の帯電部材を用い、帯電部材の非画像形成部両端にギャップ形成部材を配置して、この部分のみを感光体表面に当接させ、画像形成領域を非接触配置させる、あるいは感光体非画像形成部両端ギャップ形成部材を配置して、この部分のみを帯電部材表面に当接させ、画像形成領域を非接触配置させるような方法が、簡便な方法でギャップを安定して維持できる方法である。特に特願 2 0 0 1 - 2 1 1 4 4 8 号明細書、特願 2 0 0 1 - 2 2 6 4 3 2 号明細書に記載された方法は良好に使用できる。帯電部材側にギャップ形成部材を配置した近接帯電機構の一例を図 8 に示す。

前記方式を用いることで、帯電効率が高くオゾン発生量が少ない、装置の小型化が可能、さらには、トナー等による汚れが生じない、接触による機械的摩耗が発生しない等の利点を有していることから良好に使用される。

【 0 0 5 7 】

さらに印加方式としては、交流重畳を用いることでより帯電ムラが生じにくい等の利点を有し、良好に使用できる。

また、画像露光部（５）、除電ランプ（２）等の光源には、蛍光灯、タングステンランプ、ハロゲンランプ、水銀灯、ナトリウム灯、発光ダイオード（ＬＥＤ）、半導体レーザー（ＬＤ）、エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）などの発光物全般を用いることができる。

また、所望の波長域の光のみを照射するために、シャープカットフィルター、バンドパスフィルター、近赤外カットフィルター、ダイクロイックフィルター、干渉フィルター、色温度変換フィルターなどの各種フィルターを用いることもできる。

【 0 0 5 8 】

これらの光源のうち、発光ダイオード、及び半導体レーザーは照射エネルギーが高く、また 6 0 0 ～ 8 0 0 n m の長波長光を有するため、前述の電荷発生材料であるフタロシアニン顔料が高感度を示すことから良好に使用される。

かかる光源等は、図 7 に示される工程の他に光照射を併用した転写工程、除電工程、クリーニング工程、あるいは前露光などの工程を設けることにより、感光体に光が照射される。

【 0 0 5 9 】

さて、現像ユニット（６）により感光体（１）上に現像されたトナーは、転写紙（９）に転写されるが、全部が転写されるわけではなく、感光体（１）上に残存するトナーも生ずる。このようなトナーは、ファーブラシ（１４）およびブレード（１５）により、感光体より除去される。クリーニングは、クリーニングブラシだけで行なわれることもあり、クリーニングブラシにはファーブラシ、マグファーブラシを始めとする公知のものが用いられる。

電子写真感光体に正（負）帯電を施し、画像露光を行なうと、感光体表面上には正（負）の静電潜像が形成される。これを負（正）極性のトナー（検電微粒子）で現像すれば、ポジ画像が得られ、また正（負）極性のトナーで現像すれば、ネガ画像が得られる。

かかる現像手段には、公知の方法が適用されるし、また、除電手段にも公知の方法が用いられる。

【 0 0 6 0 】

以上に示すような画像形成手段は、複写装置、ファクシミリ、プリンター内に固定して組み込まれていてもよいが、プロセスカートリッジの形でそれら装置内に組み込まれてもよい。プロセスカートリッジとは、感光体を内蔵し、他に帯電手段、露光手段、現像手段、転写手段、クリーニング手段、除電手段等を含んだ1つの装置（部品）である。プロセスカートリッジの形状等は多く挙げられるが、一般的な例として図9に示すものが挙げられる。

【 0 0 6 1 】

【実施例】

以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明が実施例により制約を受けるものではない。なお、部はすべて重量部である。

まず、本発明に用いた電荷発生材料の合成例について述べる。

<合成例>

1, 3-ジイミノイソインドリン29.2gとスルホラン200mlを混合し、窒素気流下でチタニウムテトラブトキシド20.4gを滴下する。滴下終了後、徐々に180℃まで昇温し、反応温度を170℃～180℃の間に保ちながら5時間攪拌して反応を行なった。反応終了後、放冷した後析出物を濾過し、クロロホルムで粉体が青色になるまで洗浄し、つぎにメタノールで数回洗浄し、さらに80℃の熱水で数回洗浄した後乾燥し、粗チタニルフタロシアニンを得た。粗チタニルフタロシアニンを20倍量の濃硫酸に溶解し、100倍量の氷水に攪拌しながら滴下し、析出した結晶をろ過、ついで洗浄液が中性になるまで水洗いを繰り返し、チタニルフタロシアニン顔料のウェットケーキを得た。得られたこのウェットケーキ2gをテトラヒドロフラン20gに投入し、4時間攪拌を行なった。

これにメタノール100gを追加して、1時間攪拌を行なった後、濾過を行ない、乾燥して、本発明のチタニルフタロシアニン粉末を得た。得られたチタニルフタロシアニン粉末を、下記の条件によりX線回折スペクトル測定したところ、Cu-K α 線（波長1.542Å）に対するブラッグ角2 θ が27.2 \pm 0.2°に最大ピークと最低角7.3 \pm 0.2°にピークを有し、かつ7.4～9.4°の範囲にピークを有さないチタニルフタロシアニン粉末を得られた。その結果

を図 1 0 に示す。

【 0 0 6 2 】

(X線回折スペクトル測定条件)

X線管球 : C u

電圧 : 5 0 k V

電流 : 3 0 m A

走査速度 : 2 ° / 分

走査範囲 : 3 ° ~ 4 0 °

時定数 : 2 秒

【 0 0 6 3 】

実施例 1

表面粗さ 1 . 0 μ m となるような切削粗面処理を行なった、外径 3 0 m m、長さ 3 4 0 m m のアルミニウム素管に、ビーズミリング分散により顔料の平均粒径が 0 . 2 μ m になるように調製した下記組成の電荷発生層用塗工液を浸漬塗布した。続いて、8 0 ° C で 2 0 分間乾燥し、膜厚 0 . 2 μ m の電荷発生層を形成した。

[電荷発生層用塗工液]

合成例のチタニルフタロシアニン顔料	1 5 部
ポリビニルブチラール (エスレック B X - 1 : 積水化学社製)	1 0 部
メチルエチルケトン	6 0 0 部

【 0 0 6 4 】

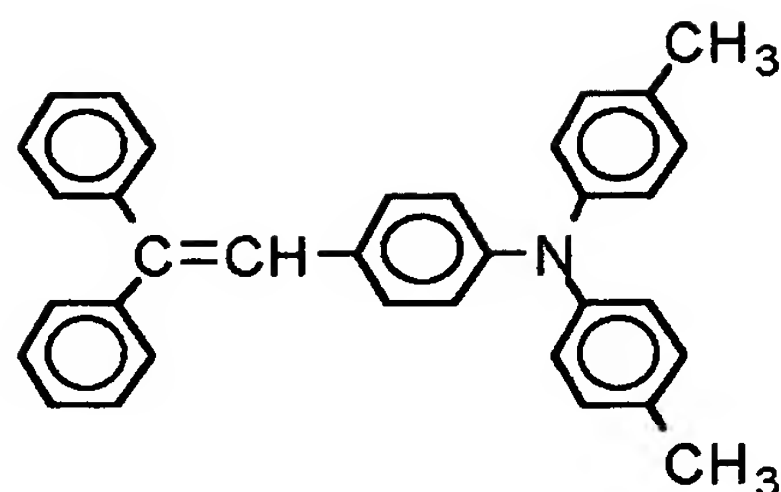
続いて、下記組成の電荷輸送層塗工液を前記電荷発生層上に塗布し、1 3 0 ° C で 2 0 分間乾燥して膜厚 2 5 μ m の電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。

[電荷輸送層塗工液]

ポリカーボネート (ユーピロン Z 2 0 0 : 三菱ガス化学社製)	1 0 部
下記式 (1 2) の電荷輸送物質	8 部
テトラヒドロフラン	8 0 部

【 0 0 6 5 】

【化 1 4】



(1 2)

【 0 0 6 6 】

実施例 2

実施例 1 にて作製したアルミニウム素管に、下記組成の中間層用塗工液を浸漬塗布し、130℃で20分間乾燥して、膜厚3 μmの中間層を形成した。この中間層表面の表面粗さを測定したところ0.6 μmであった。

〔中間層用塗工液〕

酸化チタン (C R - E L : 石原産業社製) 7 0 部

アルキッド樹脂 1 5 部

{ベッコライトM6401-50-S (固形分50%)

: 大日本インキ化学工業製}

メラミン樹脂 1 0 部

{スーパーベッカミンL-121-60 (固形分60%)

: 大日本インキ化学工業製}

メチルエチルケトン 1 0 0 部

続いて、実施例 1 と同様、電荷発生層、電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。

【 0 0 6 7 】

実施例 3

実施例 1 で用いたアルミニウム素管の切削粗面処理を表面粗さが0.3 μmになるように変更した以外は実施例 1 と同様にして、電子写真感光体を作製した。

【 0 0 6 8 】

比較例 1

切削粗面処理を実施せずに平滑な表面を有する、外径 3 0 m m、長さ 3 4 0 m m のアルミニウム素管を用いた以外は、実施例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【 0 0 6 9 】

実施例 4

比較例 1 にて作製したアルミニウム素管に、実施例 2 で示した組成の中間層用塗工液を浸漬塗布した。なお、浸漬塗布の際、塗工液に超音波振動を加えた。その後、1 3 0 ° C で 2 0 分間乾燥して、膜厚 3 μ m の中間層を形成したこの中間層表面の表面粗さを測定したところ 0 . 4 μ m であった。

続いて、実施例 1 と同様、電荷発生層、電荷輸送層を形成し、電子写真感光体を作製した。

【 0 0 7 0 】

実施例 5、比較例 2 ～ 5

ビーズミリング分散により顔料の平均粒径が 0 . 6 μ m になるように調製した電荷発生層用塗工液を用いて、実施例 1 ～ 4、比較例 1 と同様に電子写真感光体を作製した。

【 0 0 7 1 】

実施例 6、比較例 6

電荷輸送層用塗工液に用いる溶媒として、テトラヒドロフランに代えジオキソランを用いた以外は、実施例 1、比較例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【 0 0 7 2 】

実施例 7、比較例 7

電荷輸送層用塗工液に用いる溶媒として、テトラヒドロフラン 8 0 部をテトラヒドロフラン 5 0 部、トルエン 3 0 部に変更した以外は、実施例 1、比較例 1 と同様にして電子写真感光体を作製した。

【 0 0 7 3 】

得られた電子写真感光体を、図 9 のような電子写真装置用プロセスカートリッジに装着した。像露光手段に 7 8 0 n m の半導体レーザーを使用し、帯電手段に

図 8 に示すような非接触近接配置ローラ帯電器（感光体表面と帯電部材表面の空隙は $100\mu\text{m}$ である）を備えるよう一部改良を加えた画像形成装置（株式会社リコー製 *imagio MF-2200*）に搭載し、A4 サイズ PPC 用紙を縦方向送りで 10 万枚通紙試験を実施した。画像評価は、地かぶり、画像濃度について○、△、×の 3 段階評価を行ない、また、上記画像形成装置の現像器の位置に表面電位計を設置し、半導体レーザーがフル点灯時の露光後電位 V_L についても同時に測定した。帯電条件は以下の通りである。その結果を表 1 に示す。

<帯電条件>

DC バイアス：-850 V

AC バイアス：1.5 kV (peak to peak)

周波数 2 kHz

【0074】

【表 1】

	電荷輸送層塗工溶媒	平均粒径 (μm)	表面粗さ (μm)	画像評価		V_L (V)	
				地かぶり	画像濃度	スタート	10 万枚後
実施例 1	THF	0.2	1.0	○	○	90	95
実施例 2	THF	0.2	0.6	○	○	85	95
実施例 3	THF	0.2	0.3	△	○	85	90
実施例 4	THF	0.2	0.4	○	○	95	105
実施例 5	THF	0.6	1.0	△	○	100	125
実施例 6	ジオキソラン	0.2	1.0	○	○	100	110
実施例 7	THF/トルエン	0.2	1.0	○	○	80	85
比較例 1	THF	0.2	—	×	×	100	160
比較例 2	THF	0.6	0.6	×	△	110	150
比較例 3	THF	0.6	0.3	×	×	100	170
比較例 4	THF	0.6	0.4	×	×	115	165
比較例 5	THF	0.6	—	×	×	120	180
比較例 6	ジオキソラン	0.2	—	×	×	130	200
比較例 7	THF/トルエン	0.2	—	×	×	100	160

表 1 に示すように、実施例 1～7 においては、電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、初期、及び繰り返し使用の際の感度低下が発生せず、安定して良好な画像を得られることが判る。

【 0 0 7 5 】

実施例 8

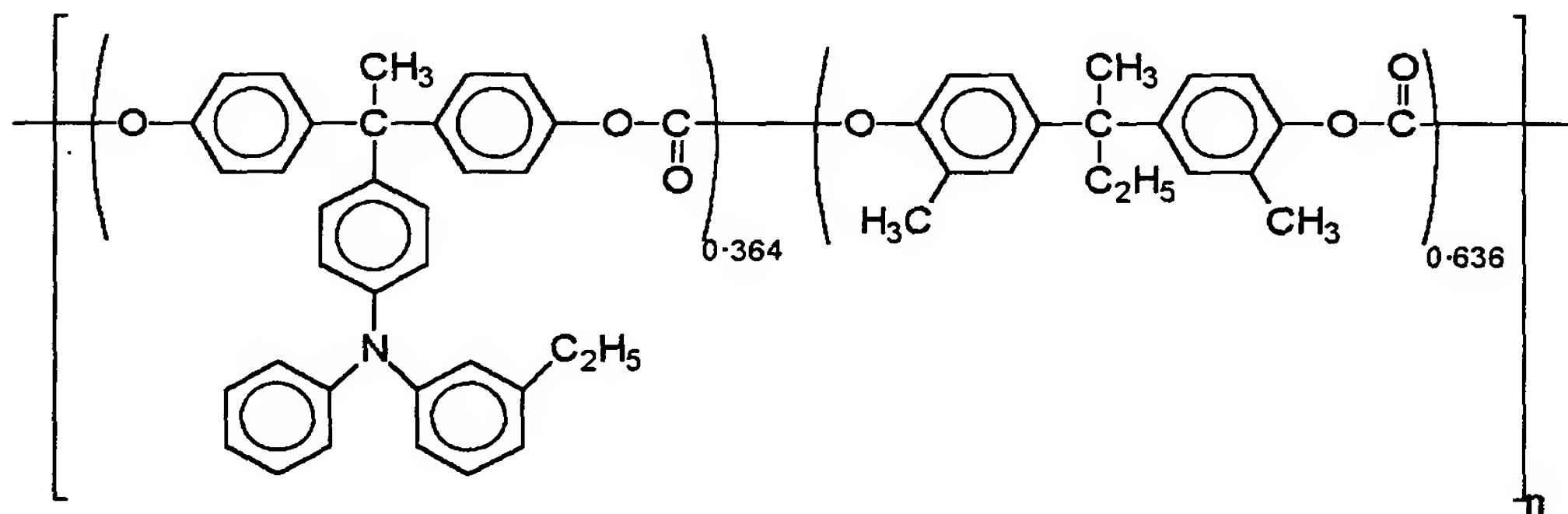
電荷輸送層用塗工液を下記の組成に変更した以外は実施例 1 と同様に、電子写真感光体を作製した。

〔電荷輸送層用塗工液〕

下記式 (1 3) の高分子電荷輸送材料	1 0 部
シリコンオイル (K F - 5 0 : 信越化学工業社製)	0 . 0 0 1 部
テトラヒドロフラン	1 0 0 部

【 0 0 7 6 】

【化 1 5】



(1 3)

【 0 0 7 7 】

実施例 9

次に実施例 1 において作製した感光体に、下記組成の表面保護層塗工液を塗布し、140℃で20分間乾燥して平均膜厚2μmの表面保護層を形成し、電子写真感光体を作製した。

〔表面保護層塗工液〕

ポリカーボネート樹脂	3 . 8 部
(ユーピロン Z 2 0 0 : 三菱ガス化学社製)	
式 (4) の電荷輸送物質	2 . 8 部
α - アルミナ	2 . 6 部
(スミコランダム A A - 0 4 : 住友化学工業社製)	

シクロヘキサノン

8 0 部

テトラヒドロフラン

2 8 0 部

【 0 0 7 8 】

上記実施例 1、及び実施例 8、9 にて得られた電子写真感光体を図 9 のような電子写真装置用プロセスカートリッジに装着し、像露光手段に 7 8 0 n m の半導体レーザー及び帯電手段に接触帯電ローラ帯電器を備えた画像形成装置（株式会社リコー製 i m a g i o M F - 2 2 0 0 ）に搭載した。続いて、A 4 サイズ P P C 用紙を縦方向送りで 1 5 万枚通紙し、画像評価、及び摩耗量の測定を実施した。画像評価は地かぶり、画像濃度について○、△、×の 3 段階評価を行なった。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 9 】

【表 2】

	表面保護層の有無	画像評価		摩耗量 (μ m)
		地かぶり	画像濃度	
実施例 1	なし	△	○	8. 7
実施例 8	なし	○	○	3. 1
実施例 9	あり	○	○	0. 3

表 2 から実施例 8、9 の電子写真感光体は特に優れた耐摩耗性を示していることが判る。

【 0 0 8 0 】

実施例 1 0

実施例 1 で作製した感光体を使用し、先の非接触近接配置ローラ帯電器を備えるよう一部改良を加えた画像形成装置（株式会社リコー製 i m a g i o M F - 2 2 0 0 ）に搭載し、感光体表面と帯電部材表面の空隙を 5 0 μ m に調整して、実施例 1 と同様に 1 0 万枚の画像評価試験を行なった。

【 0 0 8 1 】

実施例 1 1

実施例 1 で作製した感光体を使用し、先の非接触近接配置ローラ帯電器を備え

るよう一部改良を加えた画像形成装置（株式会社リコー製 i m a g i o M F - 2 2 0 0）に搭載し、感光体表面と帯電部材表面の空隙を $180\mu\text{m}$ に調整して、実施例 1 と同様に 10 万枚の画像評価試験を行なった。

【 0 0 8 2 】

実施例 1 2

実施例 1 で作製した感光体を使用し、先の非接触近接配置ローラ帯電器を備えるよう一部改良を加えた画像形成装置（株式会社リコー製 i m a g i o M F - 2 2 0 0）に搭載し、感光体表面と帯電部材表面の空隙を $250\mu\text{m}$ に調整して、実施例 1 と同様に 10 万枚の画像評価試験を行なった。

【 0 0 8 3 】

実施例 1 3

実施例 1 で作製した感光体を使用し、先の非接触近接配置ローラ帯電器を備えるよう一部改良を加えた画像形成装置（株式会社リコー製 i m a g i o M F - 2 2 0 0）に搭載し、感光体表面と帯電部材表面の空隙を $100\mu\text{m}$ に調整して、帯電条件を以下のように変更した以外は、実施例 1 と同様に 10 万枚の画像評価試験を行なった。

<帯電条件>

DC バイアス： -850V

AC バイアス：なし

【 0 0 8 4 】

結果

以上のように実施例 10 ～ 13 の評価を行なったが、実施例 1 とほぼ同様な結果を得た。しかしながら、実施例 1 および 10 ～ 13 において、10 万枚後にハーフトーン画像を出力すると、実施例 1 および実施例 10、11 では正常な画像を出力したが、実施例 12、13 ではわずかなではあるが帯電ムラに基づく画像濃度ムラが観察された。

【 0 0 8 5 】

実施例 1 4

実施例 9 で作製した感光体を用い、実施例 9 で用いた画像形成装置に使用され

る帯電部材を接触帯電ローラからスコロトロンチャージャーに変更する改造を加え、実施例 9 と同様に 1 5 万枚の通紙試験を行なった。また、1 5 万枚通紙試験の後、3 0 ℃で 9 0 % R H の環境下で 5 0 枚の画像出力を行なった。

【 0 0 8 6 】

結果

実施例 1 4 においては、1 5 万枚の通紙試験結果は、実施例 9 と遜色のないものであったが、試験中のオゾン臭がひどかった。更に、3 0 ℃で 9 0 % R H の画像評価において、実施例 9 では正常な画像を出力したが、実施例 1 4 ではわずかに画像ボケを生じた。

【 0 0 8 7 】

【発明の効果】

以上、詳細且つ具体的な説明より明らかなように、本発明によれば、非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、初期、及び繰り返し使用の際に感度低下のない電子写真感光体とその製造方法、及び電子写真感光体を用いた電子写真装置ならびに電子写真装置用プロセスカートリッジが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

非ハロゲン系溶媒による電荷発生材料のそれぞれの凝集状態を示す図である。

【図 2】

非ハロゲン系溶媒による電荷発生材料のそれぞれの凝集状態を示す図である。

【図 3】

非ハロゲン系溶媒による電荷発生材料のそれぞれの凝集状態を示す図である。

【図 4】

非ハロゲン系溶媒による電荷発生材料のそれぞれの凝集状態を示す図である。

【図 5】

本発明に用いられる電子写真感光体の構成例を示す断面図である。

【図 6】

本発明に用いられる電子写真感光体の別の構成例を示す断面図である。

【図 7】

本発明の電子写真プロセスおよび電子写真装置を説明するための概略図である

。

【図 8】

帯電部材側にギャップ形成部材を配置した近接帯電機構の一例を示す図である

。

【図 9】

プロセスカートリッジの形状の一般的な例を示す図である。

【図 1 0】

チタニルフタロシアニン粉末を X 線回折スペクトル測定した際の結果を示す図である。

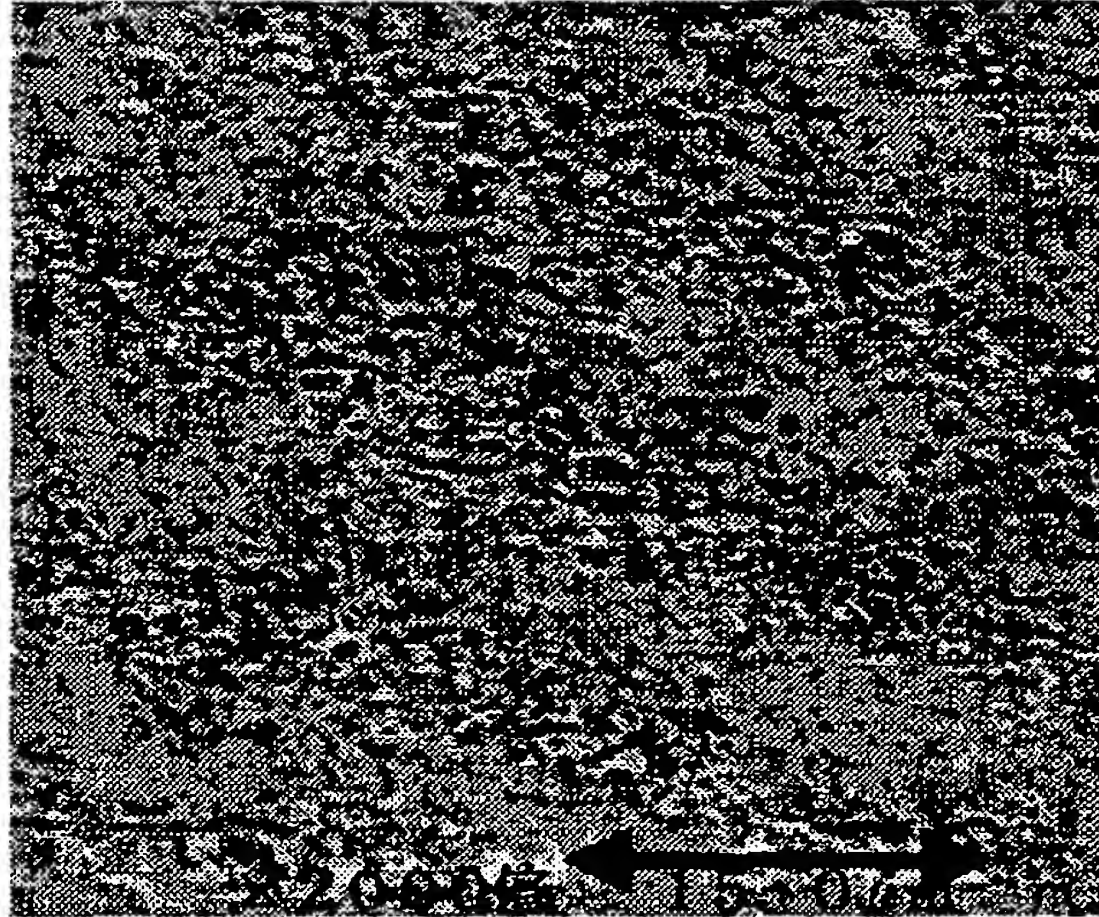
【符号の説明】

- 1 感光体
- 2 除電ランプ
- 3 帯電ローラ
- 5 画像露光部
- 6 現像ユニット
- 7 転写前チャージャ
- 8 レジストローラ
- 9 転写紙
- 1 0 転写チャージャ
- 1 1 分離チャージャ
- 1 2 分離爪
- 1 3 クリーニング前チャージャ
- 1 4 ファーブラシ
- 1 5 クリーニングブラシ
- 1 6 現像ローラ
- 1 7 転写ローラ
- 2 1 ギャップ形成部材
- 2 2 金属形成領域

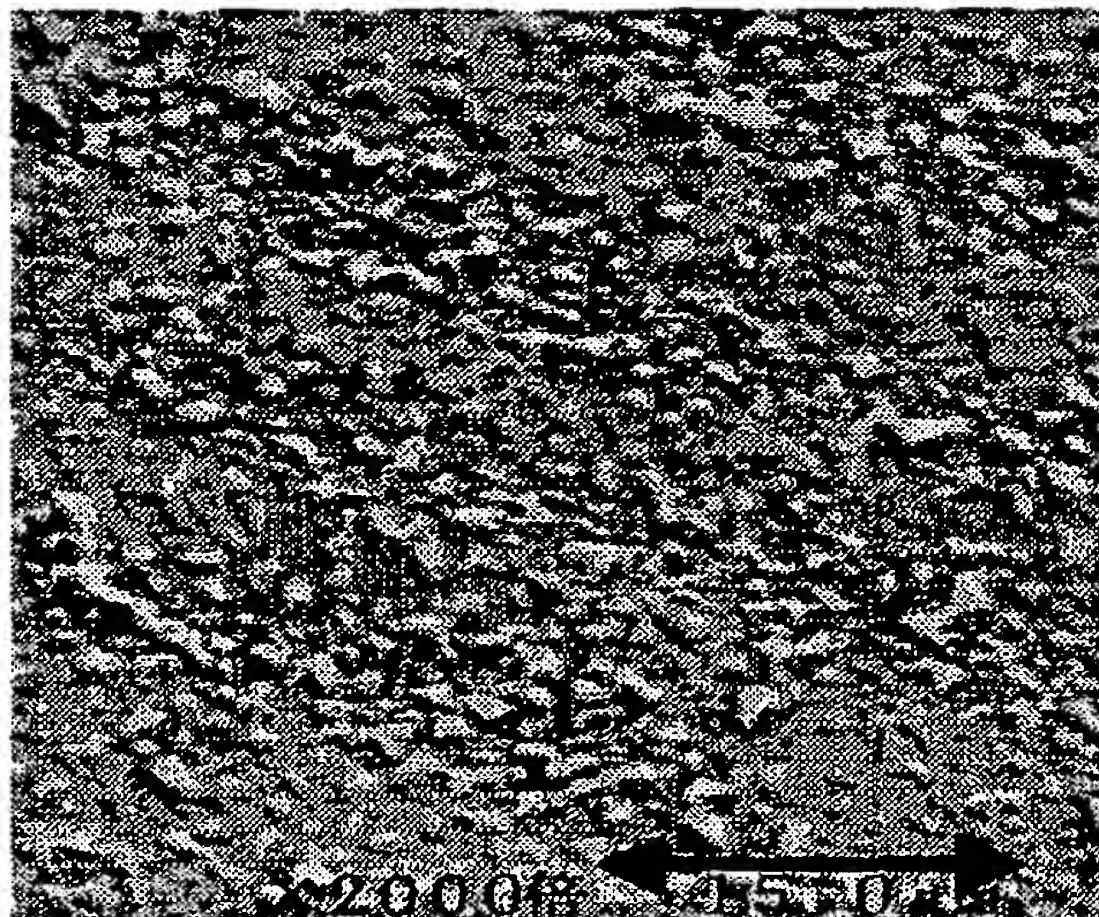
- 2 3 画像形成領域
- 2 4 非画像形成領域
- 3 1 導電性支持体
- 3 3 中間層
- 3 5 電荷発生層
- 3 7 電荷輸送層

【書類名】 図面

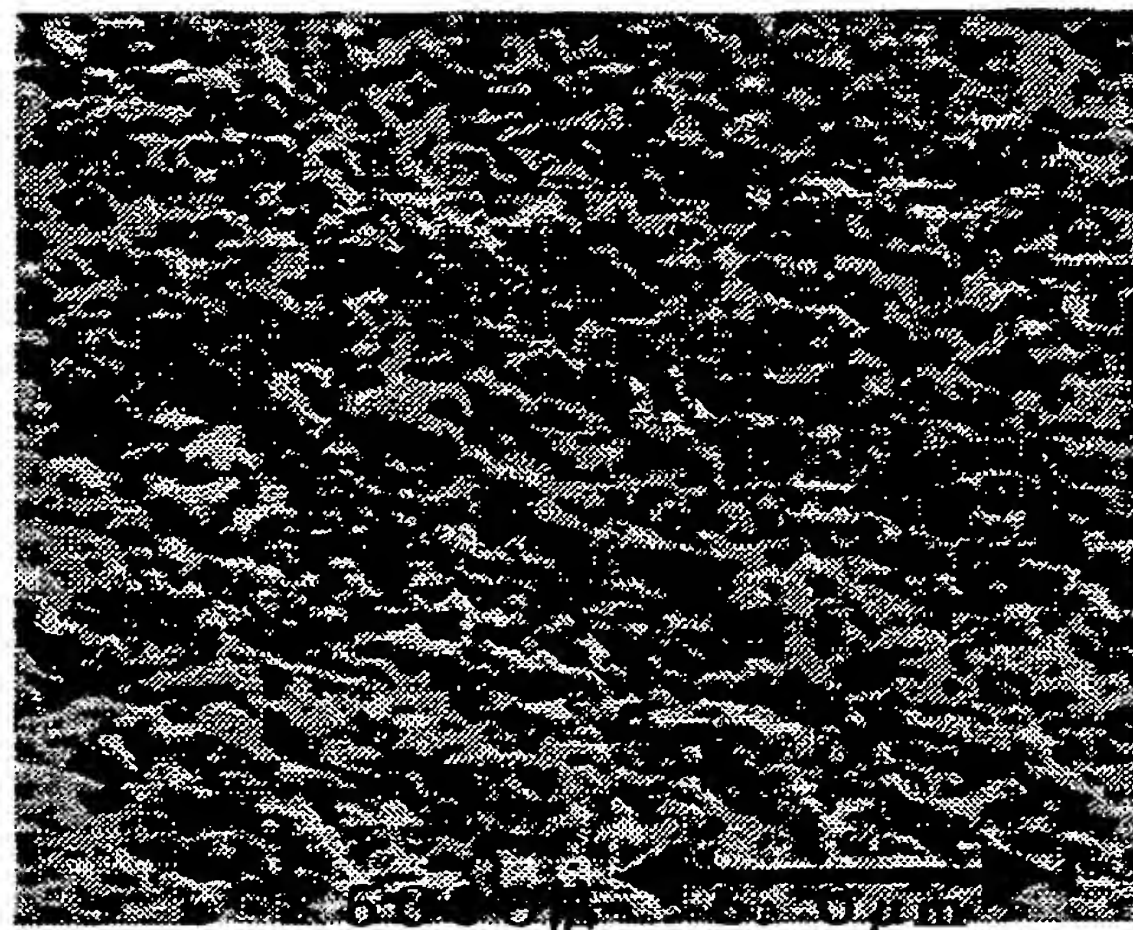
【図 1】



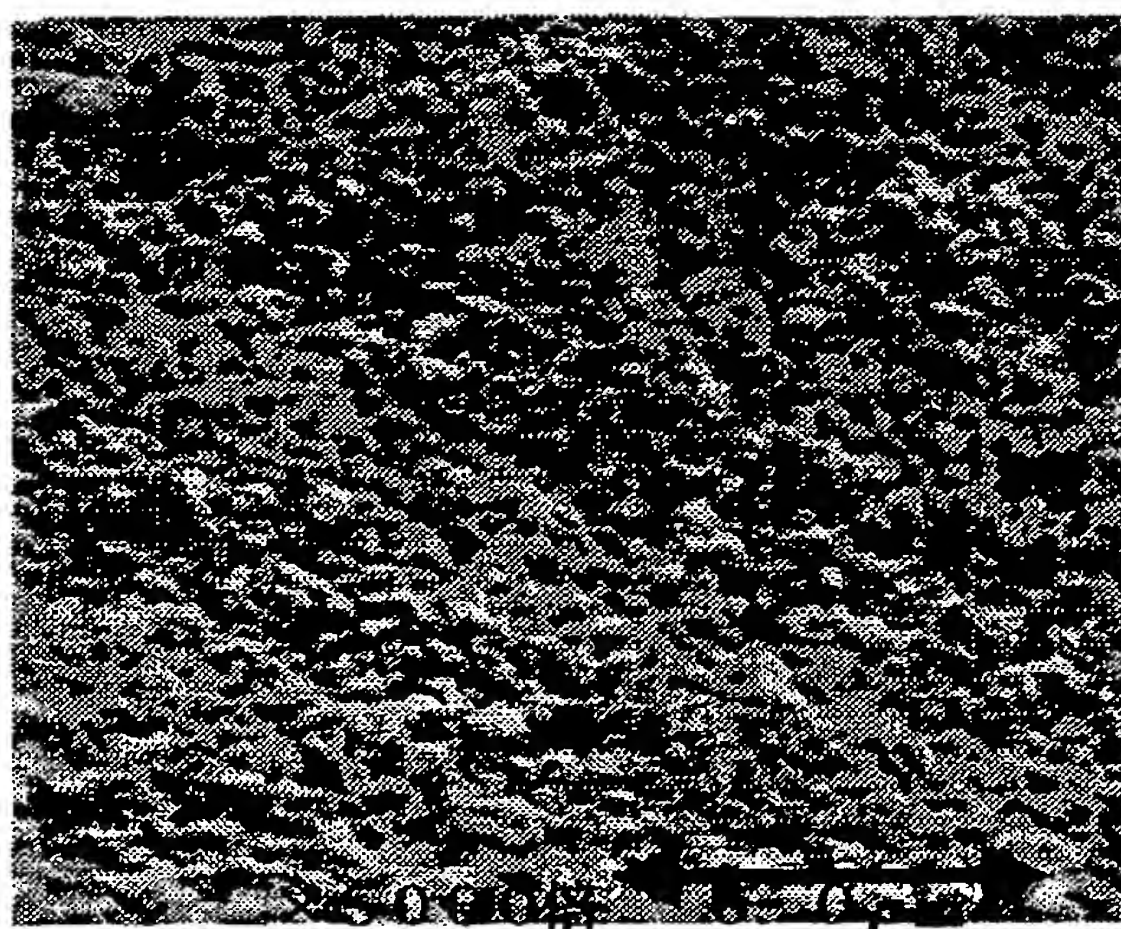
【図 2】



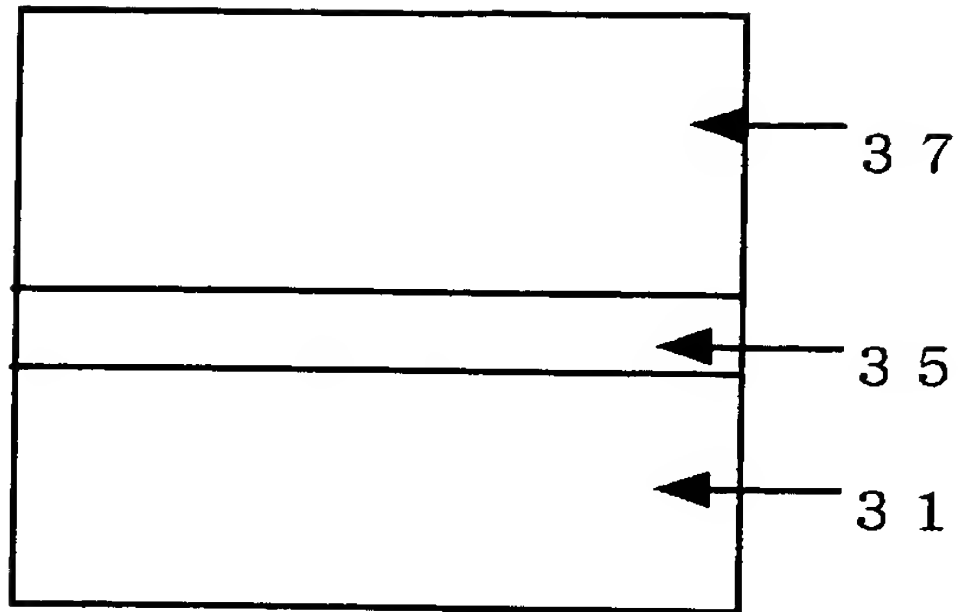
【図 3】



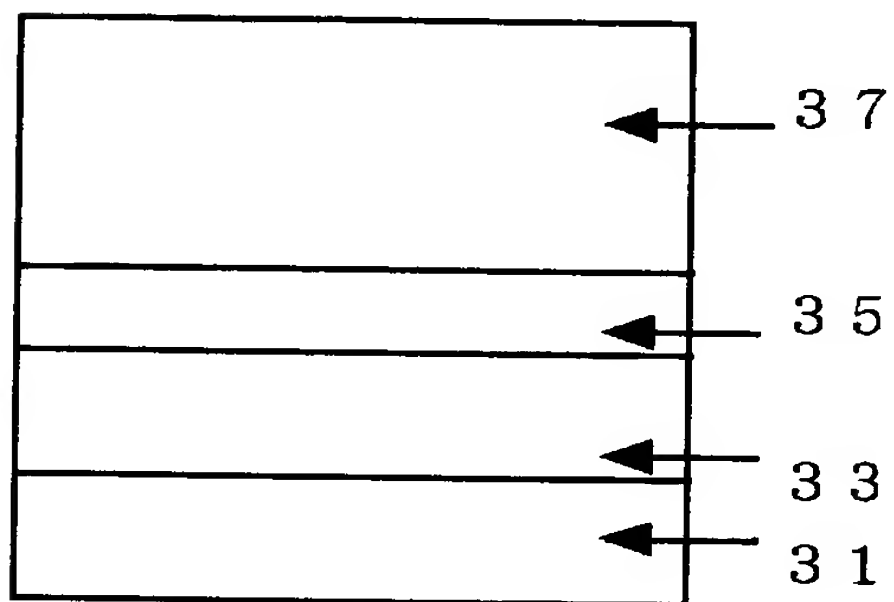
【図 4】



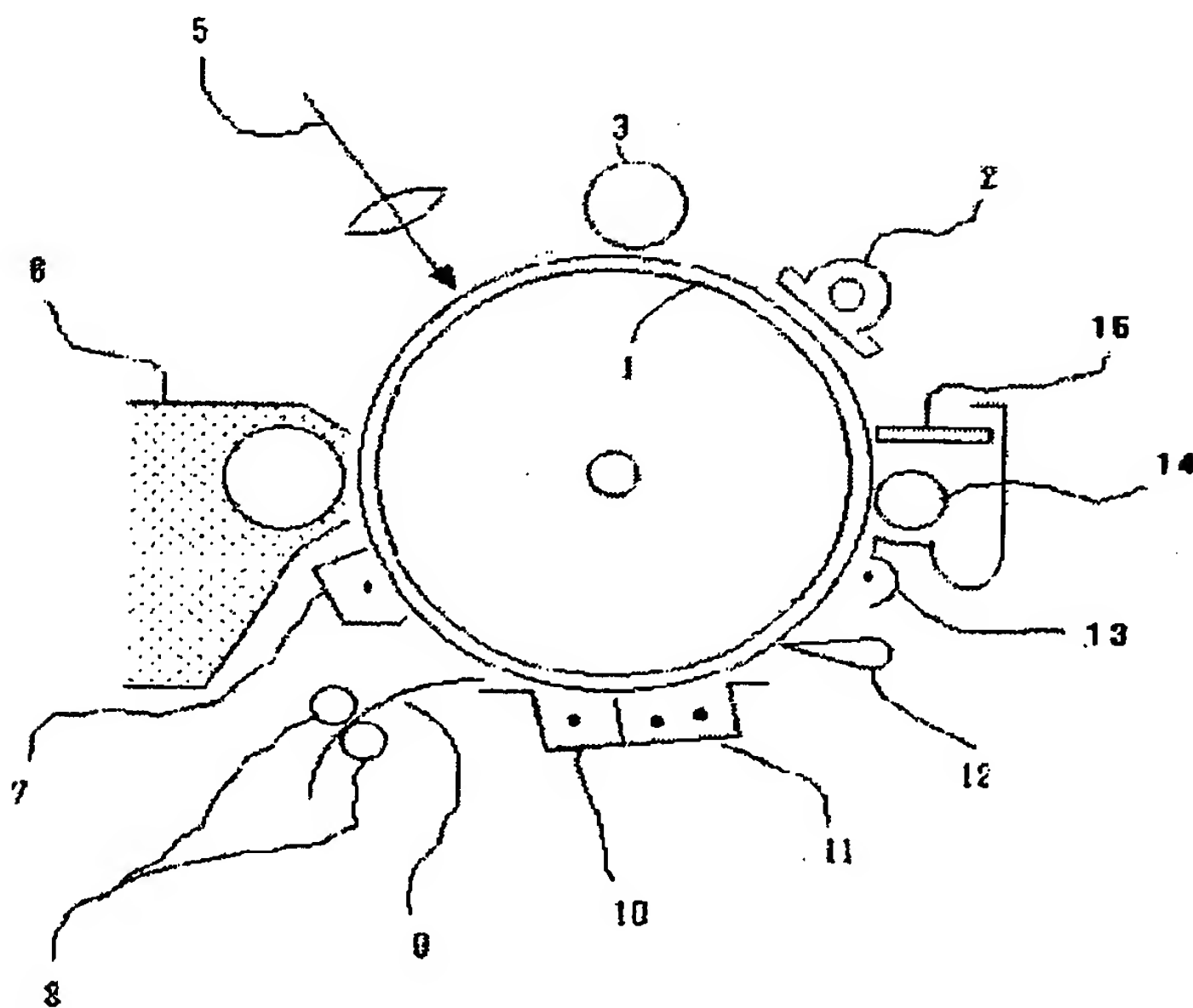
【図 5】



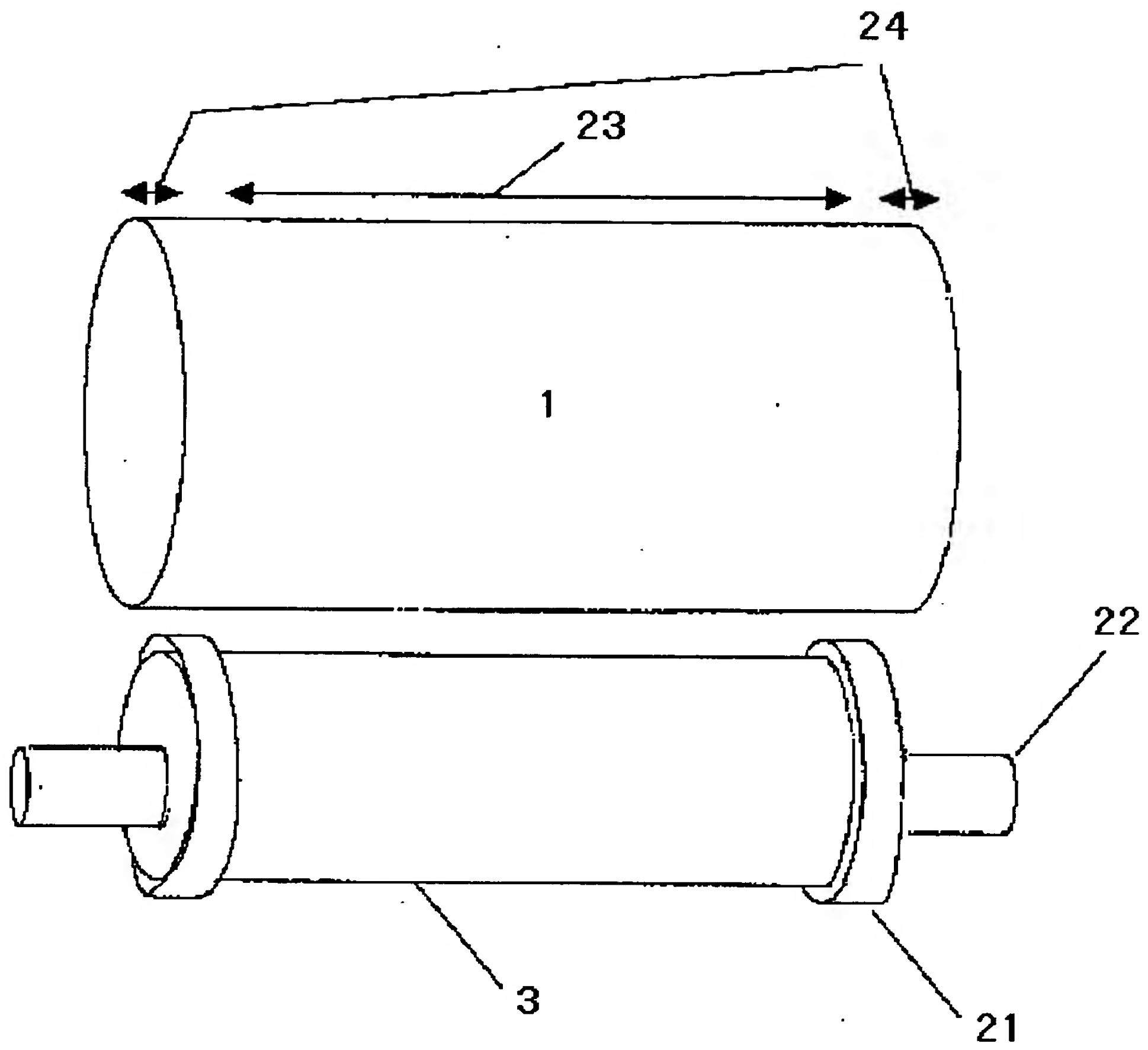
【図 6】



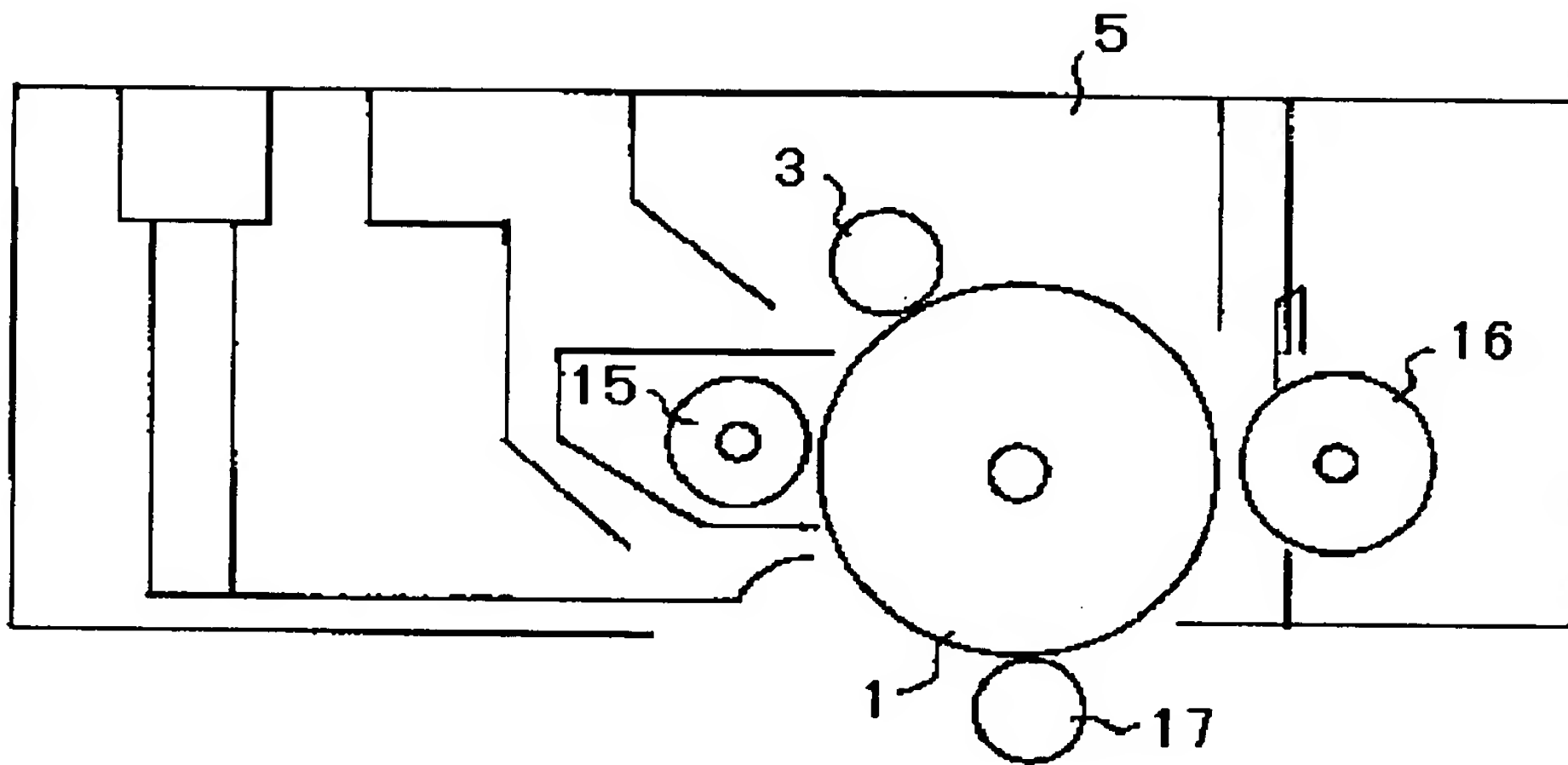
【図 7】



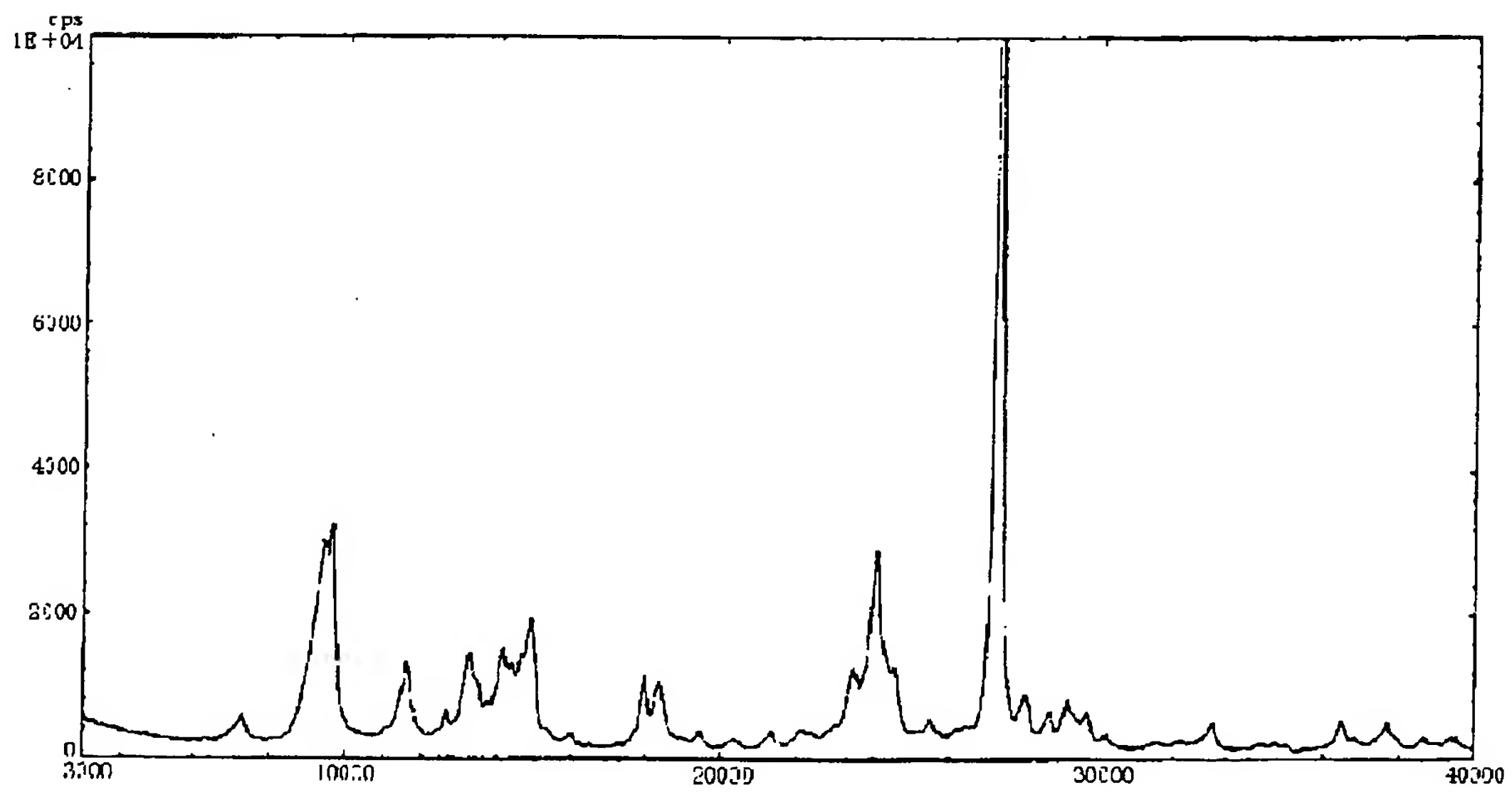
【図 8】



【図 9】



【図 1 0】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電荷輸送層用塗工液に非ハロゲン系溶媒を用いた場合においても、初期、及び繰り返し使用の際に感度低下のない電子写真感光体とその製造方法、前記電子写真感光体を用いた電子写真装置及び電子写真用プロセスカートリッジを提供すること。

【解決手段】 導電性支持体上に、少なくとも電荷発生層と非ハロゲン系溶媒を用いて形成される電荷輸送層を順に積層してなる電子写真感光体であって、該電荷発生層中に導電性支持体の表面粗さより小さい平均粒径を有する電荷発生材料を含むことを特徴とする電子写真感光体。

【選択図】 図 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 5 月 1 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
氏 名	株式会社リコー